

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アレン類の合成とその付加反応を利用する高分子合成
Title(English)	
著者(和文)	佐藤栄一
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3319号, 授与年月日:1999年5月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:遠藤 剛
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3319号, Conferred date:1999/5/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

アレン類の合成とその付加反応を 利用する高分子合成

佐藤 栄一

目次

1 章 緒論	1
文献	13
2 章 アレン誘導体とチオールとの付加反応	
2-1 はじめに	15
2-2 アレン誘導体の合成	17
2-3 ラジカル開始剤を用いるアレン誘導体へのチオールの付加反応	19
2-4 アレン誘導体とチオールとの光付加反応	24
2-5 幾何異性体の考察	26
2-6 まとめ	34
実験の部	35
文献	40
3 章 二官能性アルコキシアレン誘導体とジチオール類との重付加	
3-1 はじめに	41
3-2 二官能性アルコキシアレン誘導体の合成	
3-2-1 1, 4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(BAOMB)の合成	43
3-2-2 1, 4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(BAOB)の合成	48
3-2-3 1, 2-ジアレニルオキシエタン(DAOE)、 1, 3-ジアレニルオキシプロパン(DAOP)の合成	50
3-3 ベンジルオキシアレン(BnOA)または BAOMB を用いる ジチオール類またはチオール類とのモデル反応	54
3-4 ジアルコキシアレン誘導体とジチオール類の重付加	
3-4-1 1, 4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(BAOMB)と ジチオール類との重付加	57
3-4-2 生成ポリマーの立体構造の考察	61
3-4-3 1, 4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(BAOB)と ジチオール類との重付加	63
3-4-4 1, 2-ジアレニルオキシエタン(DAOE)とジチオールとの重付加	66

3-5	まとめ	64
	実験の部	68
	文献	74
4章	1, 4-ジアレニルベンゼン(DAB)とジチオール類との重付加による 共役ポリマーの合成	
4-1	はじめに	75
4-2	1, 4-ジアレニルベンゼン(DAB)の合成	76
4-3	1, 4-ジアレニルベンゼンと芳香族ジチオールとの重付加	78
4-4	まとめ	82
	実験の部	83
	文献	85
5章	二官能性アレン誘導体と1, 4-ベンゼンジチオール(BDT)との光重付加	
5-1	はじめに	86
5-2-1	二官能性アルコキシアレン誘導体と1, 4-ベンゼンジチオール (BDT)との光重付加	87
5-2-2	1, 4-ジアレニルベンゼン(DAB)と BDT との光重付加	90
5-2-3	生成ポリマーの光異性化の考察	91
5-3	まとめ	93
	実験の部	94
	文献	96
6章	酸触媒による二官能性アルコキシアレン誘導体とジオール類との重付加	
6-1	はじめに	97
6-2	酸触媒による1, 4-ビス(アレニルオキシ)キシレン(BAOX)と ジオール類との重付加	
6-2-1	酸触媒によるベンジルオキシアレン(BnOA)と ベンジルアルコール(BnOH)との付加反応	100
6-2-2	酸触媒による1, 4-ビス(アレニルオキシ)キシレン(BAOX)と ジオール類との重付加	103

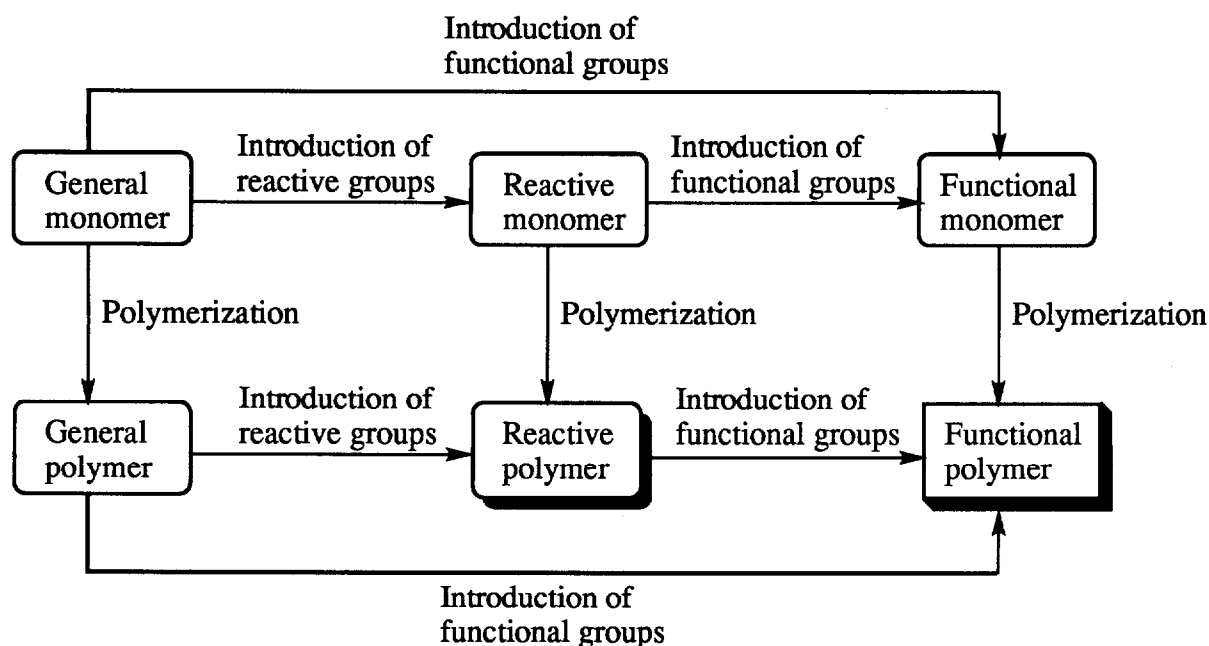
6-3	まとめ	110
	実験の部	111
	文献	115
7 章	アレン類の重付加により得られるポリマーの機能特性	
7-1	はじめに	116
7-2	アレン類とジチオールから得られるポリマーの導電性	118
7-3	アレン類とジチオールから得られるポリマーの屈折率	121
7-4	アレン類の重付加により得られるポリマーの高分子反応	
7-4-1	アレン類とジチオールから得られるポリマーの架橋反応	123
7-4-2	アレン類とジチオールから得られるポリマーのラジカル反応	126
7-4-3	アレン類の重付加により得られるポリマーの 酸触媒による主鎖切断反応	128
7-5	まとめ	132
	実験の部	133
	文献	135
8 章	総括	136
	文献	141
発表論文		142
口頭発表		144
謝辞		

1章 緒論

20世紀近代工業の発展にともない科学技術も目覚ましい発展を遂げた。化学産業とりわけ高分子工業においてはゴム、繊維、プラスチック等、さまざまな材料が開発され、いろいろな形で我々の生活に溶け込んでいる。もはや、合成高分子なくして我々の生活は成り立たないと言っても過言ではない。合成高分子はシルクや象牙などの天然物を模倣することにより始まったが、今日では合成高分子自体に機能を賦与させることでより附加価値の高い機能性高分子の開発が盛んに行われている。

機能性高分子の合成法を大別すると、(1) 機能性モノマーを合成し、それを重合することにより機能性高分子を得る方法、(2) 反応性モノマーを合成し、それを重合させ反応性高分子を得たのち、高分子反応により機能団を導入する方法、(3) 汎用ポリマーの高分子反応により反応性高分子を得たのち、機能団を導入する方法、及び(4) 汎用ポリマーの高分子反応により直接、機能団を導入する方法となる(Scheme 1-1)。

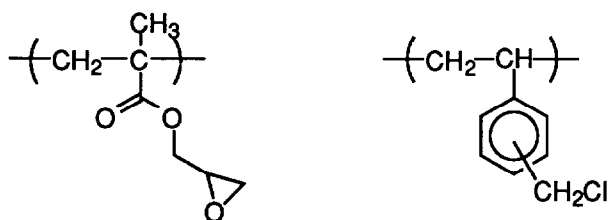
Scheme 1-1



このような方法で合成された機能性ポリマーは、産業の多くの分野で用いられ、その重要性はますます高まりつつある。現在、機能性高分子の需要は着実に伸びていることから、今後も多方面からより一層の高機能化が求められることが予想される。

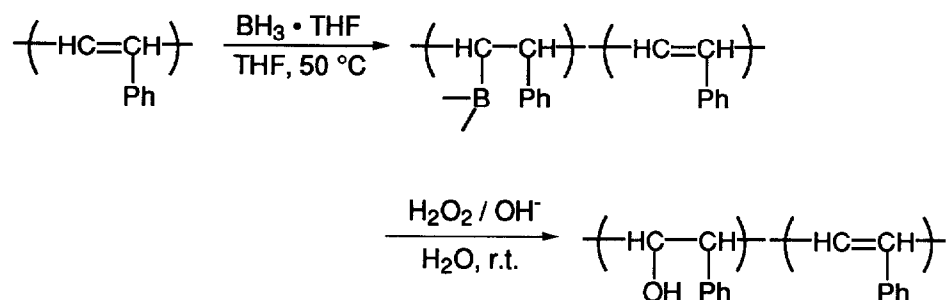
前述のように機能性ポリマーの合成において、反応性ポリマーは重要な中間体である。すなわち、反応性ポリマーをいかに効率良く、高選択的に合成するかが機能性ポリマー合成の鍵となっている。そのためには、生成ポリマーの構造や反応性の予測が重要であり、モノマー合成の段階からの分子設計が要求される。

既に大工業となっている汎用ビニルポリマーであるポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレン(PE)などでは、種々の方法により様々な官能基の導入が計られている。例えば、PVCは熱¹⁾や放射線²⁾などで主鎖にC=C結合を容易に生成させることが知られている。また、PVCにグリニヤール試薬を反応させれば側鎖にC-C結合を導入できる³⁾⁴⁾。PEでは塩素化⁵⁾やクロロスルホン化⁶⁾が行われ、酢酸ビニルとの共重合体ではエステル基をケン化し水酸基に変換する⁷⁾など、いずれも用途に応じた官能基導入がなされている。また、汎用ビニルモノマーに反応性基を賦与した反応性モノマーとしては、クロロメチルスチレンやグリシジルメタアクリレートなど⁸⁾が挙げられ、それぞれその反応性を活かした応用がなされている。



一方、主鎖中に炭素-炭素二重結合という最も単純な反応性基を持つものとして、ポリアセチレンやジエン系ポリマーが挙げられる。無置換ポリアセチレンの合成法としては、白川法⁹⁾やメタセシス重合を用いたFeast法がよく知られており、ポリフェニルアセチレンなどはタングステン触媒を用いることで生成することが報告されている¹⁰⁾。ポリフェニルアセチレンはヒドロボレーションを経由する水和反応を起こすことが報告されている(Scheme 1-2)¹¹⁾。

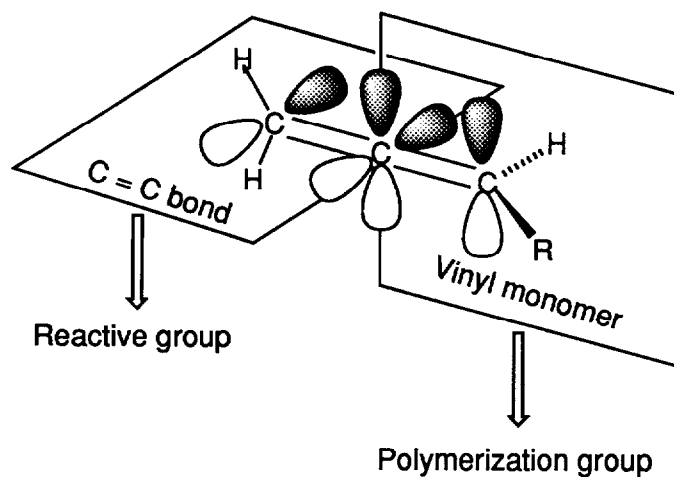
Scheme 1-2



また、ジエン系ポリマーを用いる高分子反応としては、分子内の炭素-炭素二重結合を利用した加硫により得られる汎用ゴムや、過酢酸による高分子エポキシドの生成が知られている¹²⁾。このように、炭素-炭素二重結合は反応性ポリマーにおける代表的な反応性基と言える。

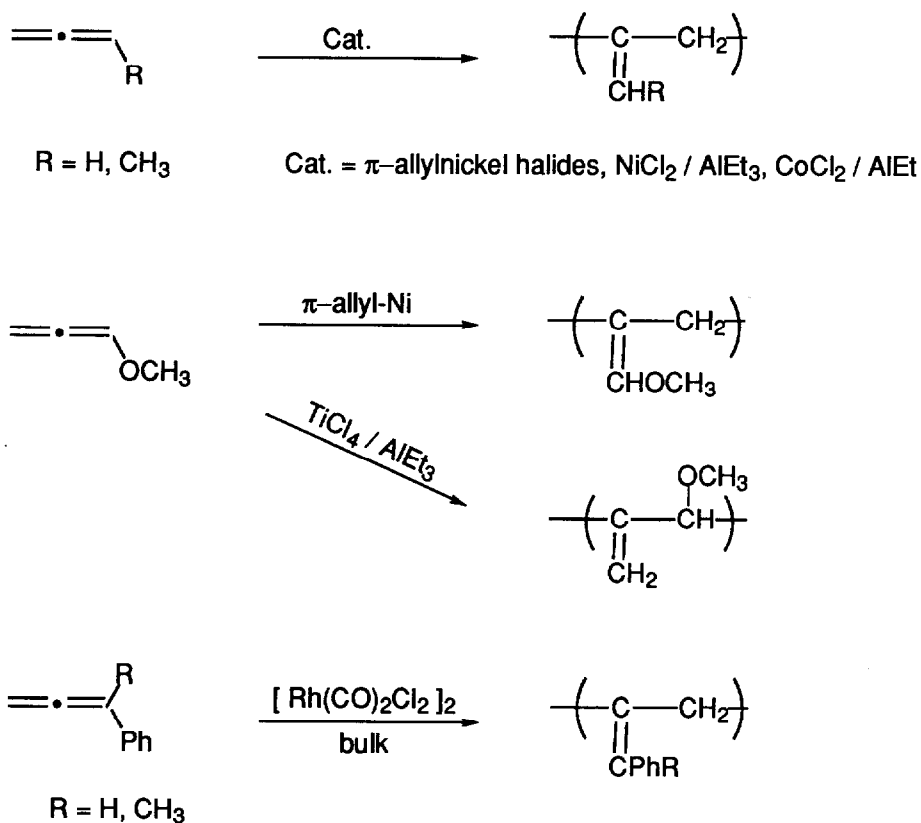
さて、ヘテロ元素で構成されるクムレン類を用いる高分子合成としては、ジイソシアナート ($\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) とジオールとの重付加があげられ、得られるポリウレタンは合成樹脂や合成繊維に利用されている。また、ジケテン ($\text{O}=\text{C}=\text{CH}-\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$) とジアミンからはポリアミドが得られるが、いずれも工業化されている方法である¹³⁾。これらイソシアナートやジケテンは累積二重結合を持つことから反応性が高く、色々な求核剤と反応する。この様な累積二結合を持つヘテロクムレン類として他に、 $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{N}$, $\text{S}=\text{C}=\text{S}$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ などがあるが、これらは高分子の原料や有機試薬として重要である¹⁴⁾。また、これらクムレン類の中で炭素原子のみで構成されるアレン ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) については、有機合成分野では膨大な研究¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾がなされ、合成的に非常に重要な化合物となっている。一方、高分子合成の観点から見ると、共役していない連続した二重結合は独立していると考えれば、アレンの構造は重合性基としてのビニル基にもう一つの炭素-炭素二重結合が直結した化合物であり、ひとつの反応性モノマーとみなすことができる (Scheme 1-3)¹⁸⁾。このようにアレンは累積二重結合を持つことから、反応性モノマーとして位置づけることができ、反応性ポリマーや機能性ポリマーへと変換されうる興味深いモノマーである。本研究は、こうしたアレンの構造特性、化学的反応性等に着目して行ったものである。

Scheme 1-3



しかしながら、アレンの重合に関する研究は少なく、これまでは遷移金属触媒による重合がほとんどであった(Scheme 1-4)¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾。

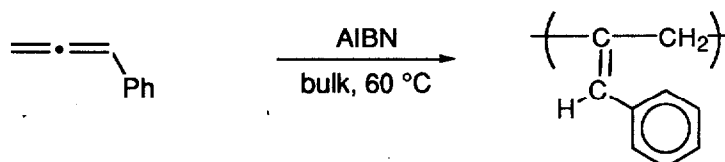
Scheme 1-4



最近になって、遠藤らにより先に述べたような新規反応性モノマーとしての観点から、種々のアレンの重合が研究されている²²⁾²³⁾。以下にその概要を述べる。

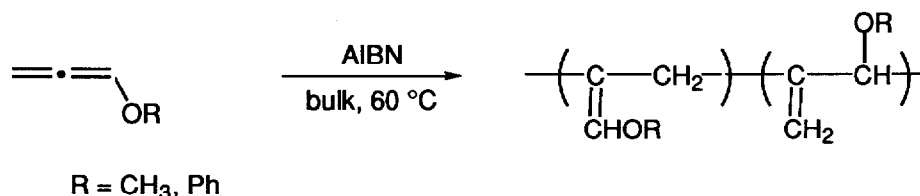
フェニルアレンのラジカル重合では、アレンの2, 3 位の炭素-炭素二重結合のみが重合し、側鎖にスチレン構造を有するポリマーが生成する(Scheme 1-5)²⁴⁾。

Scheme 1-5



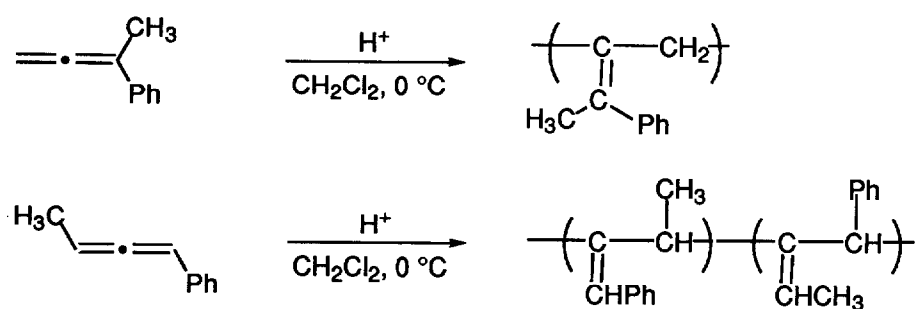
アルコキシアレン類のラジカル重合では、フェニルアレンの重合とは異なり1, 2 位及び、2, 3 位炭素-炭素二重結合が重合した2つのユニットからなるポリマーを与える²⁵⁾。すなわち、ビニルエーテル構造とイソブテン構造を有するポリマーが生成する(Scheme 1-6)。

Scheme 1-6



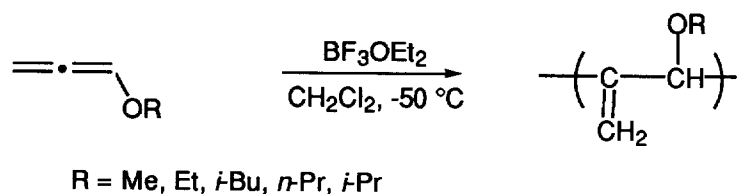
アレンは、カチオン重合も進行する。 α -メチルフェニルアレンまたは、 γ -メチルフェニルアレンのカチオン重合をプロトン酸を用いて行なうと、 α 体では2, 3位が、 γ 体では1, 2位と2, 3位炭素-炭素二重結合が重合し、それぞれ対応する主鎖に直結した二重結合を持つポリマーを与える(Scheme 1-7)²⁶⁾。

Scheme 1-7



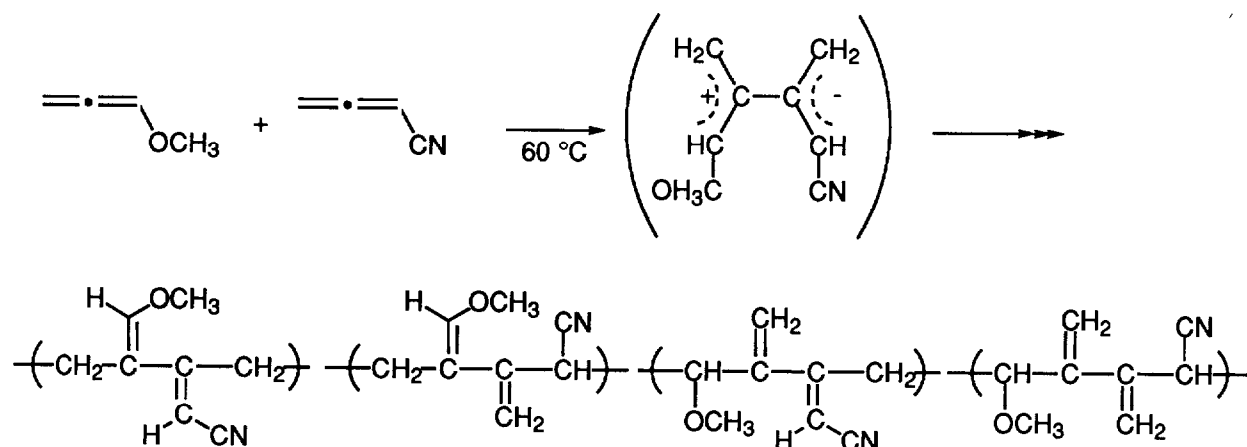
ルイス酸触媒によるアルコキシアレンのカチオン重合では、1, 2-位炭素-炭素二重結合が重合したポリマーを与える(Scheme 1-8)²⁷⁾。

Scheme 1-8



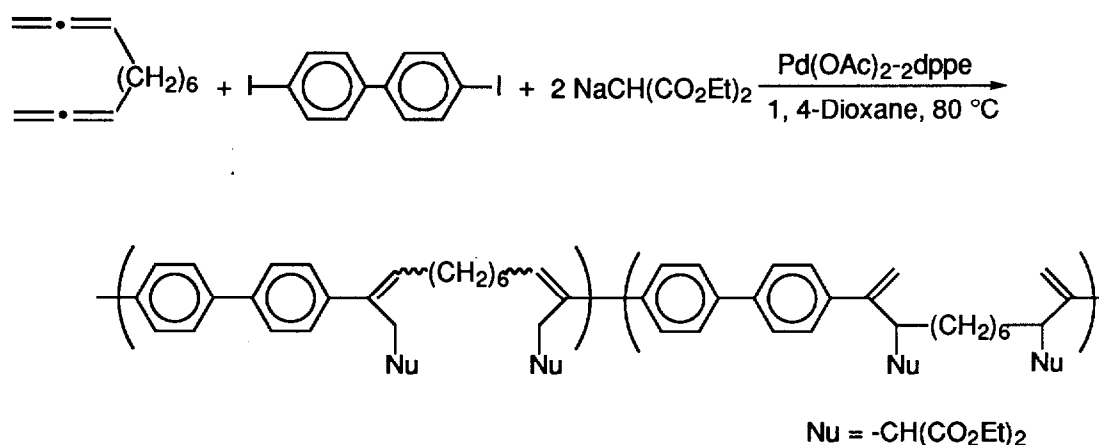
メトキシアレンとシアノアレンは無触媒で反応し双生イオンを生成し、その重合により複雑な構造のポリマーを与える(Scheme 1-9)²⁸⁾。

Scheme 1-9



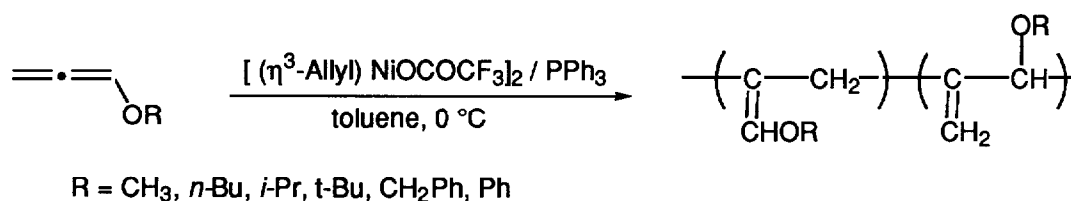
ジアレン、ジハロゲン化物及び求核試剤を用いた三成分重合では、1, 2位と2, 3位炭素-炭素二重結合が重合したポリマーが生成する(Scheme 1-10)²⁹⁾。

Scheme 1-10



η^3 -アリルニッケル触媒によるアルコキシアレンのリビング配位重合も報告³⁰⁾されている(Scheme 1-11)。

Scheme 1-11



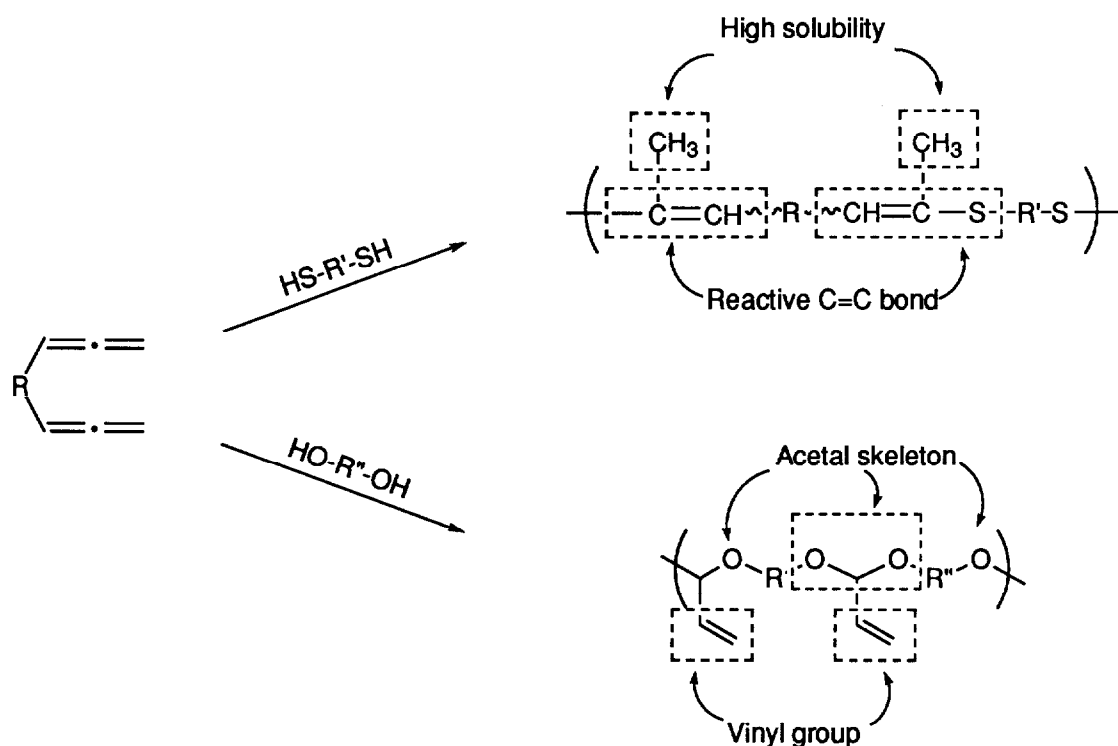
いずれの重合法においても生成ポリマーのほとんどは主鎖に直結した炭素-炭素二重結合を持つポリマーであり、反応性ポリマーである。このように、アレンは複数の重合法が適用できる比較的高い重合性を持つモノマーであることが明らかにされつつある。

また、遠藤らはアレン類の重合を研究する過程で興味ある反応を明らかにしている。例えば、アルコキシアレン類またはフェニルアレンはチオールとのラジカル付加反応においてチールラジカルが選択的にアレンの中心炭素を攻撃し、アリルラジカルを経て、2, 3付加物を与えることが報告されている²²⁾²⁴⁾。一方、無置換アレンとチオールとのラジカル付加反応では、アレンの末端炭素または中心炭素へと二方向で付加が起こる³¹⁾³²⁾³³⁾こと

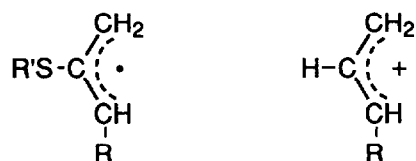
から、重合反応への応用は困難である。しかし、もし副反応を抑制することができれば二官能性アレンとジチオールとの重付加によるポリマーの合成が可能となる。この重付加反応により生成するポリマーの予想される構造は、主鎖に炭素-炭素二重結合、側鎖にメチル基を有するポリスルフィドである(Scheme 1-12)。このポリマーは側鎖にメチル基を持つことから、汎用溶媒に高い溶解性を示すと考えられる。また、主鎖中のビニルスルフィドを反応性基と捉えるならば、炭素-炭素二重結合に隣接する官能基R'を種々変化させることで、その反応性を容易にコントロールすることが可能であると考えられる。即ち、二官能性アレンの置換基R'を変化させることによって反応性の異なるポリマーを自由自在に設計できると期待される。

一方、アレンとアルコールとの付加反応は、アリルカチオンを経て、アセタール構造を持つ1,2付加物を与えることが報告されている³⁴⁾。この反応を二官能性アレン誘導体とジオールとの重付加反応に応用することができれば、主鎖にアセタール骨格、側鎖にビニル基を持つ構造のポリマー得られることになる (Scheme 1-12)。また、このポリマーは主鎖にアセタール骨格を持つため分解性ポリマーとしての応用が期待される³⁵⁾。もちろん反応性ポリマーとして側鎖のビニル基への機能団の導入も可能である。

Scheme 1-12



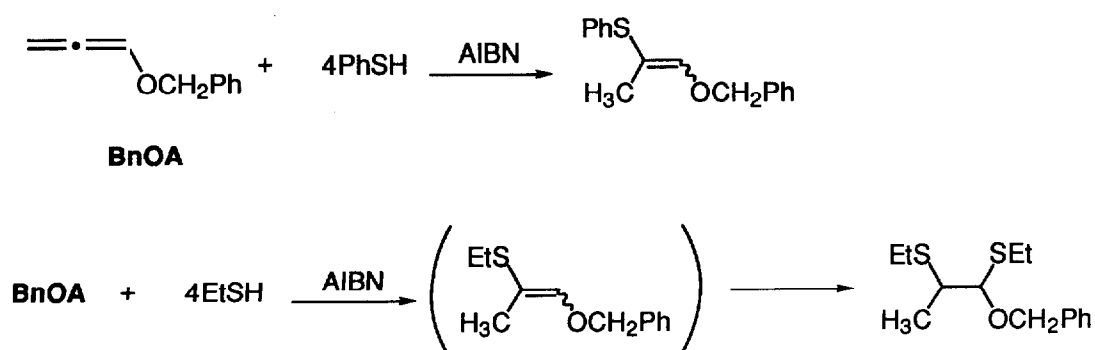
ラジカルまたは酸触媒による重付加では、安定なアリルラジカルまたはアリルカチオンを経由して進行することから、重合は比較的効率良く進行すると考えられる。



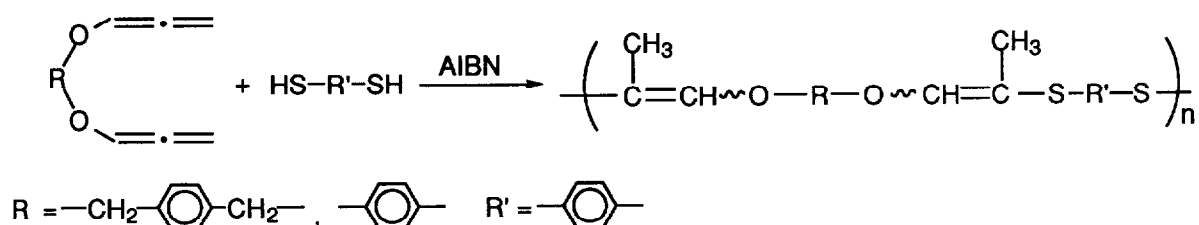
これまで述べたように、二官能性アレン誘導体の重付加により得られるポリマーは、アレン類を原料としたこれまでのポリマーとは異なり、確実に単一のユニットだけからなるポリマーを与えるため、この重合は均一な反応性基を有するポリマーを与える重合として意義がある。本研究は、上述のような背景のもとアレン類の重合に関する研究の一環として、特に二官能性アレンの重付加を用いる新しい高分子合成法を開発することを目的として行われたものである。即ち、新規二官能性アレンの合成ならびにそれらとジチオールまたはジオールとの重付加による反応性高分子、機能性高分子の合成とそれらの性質の解明を目的として、アレン類のラジカル付加反応の詳細を明らかにすることから研究を開始した。

以下に各章の概略を述べる。

二章では、アレン誘導体とチオール類とのラジカル付加反応を詳細に検討した結果について述べる。アレン類と当量のチオールとの付加反応ではラジカル開始剤もしくは光照射により1 : 1付加物を与えることを明らかにしている。過剰量のチオールとの反応では、ベンゼンチオールの場合は1 : 1付加物しか得られないのに対して、エタンチオールの場合は1 : 2付加物が得られることをも見い出している。

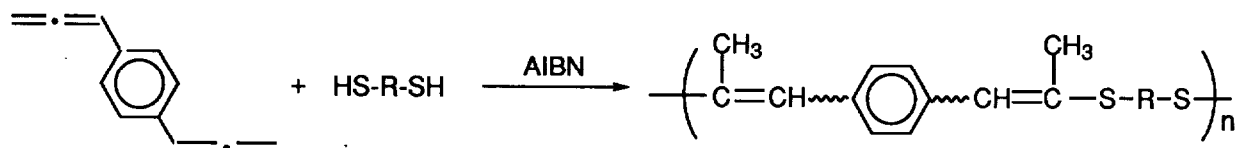


3章では、新規二官能性アルコキシアレンの合成とそれを用いたジチオール類とのラジカル開始剤による重付加について述べる。二官能性アルコキシアレン合成は、これまでのアレン類の合成法を改良したone-pot合成法により行ない、収率良く安全に二官能性アルコキシアレン類を合成できることを明らかにしている。重付加では、脂肪族のジチオールを用いると環化生成物や架橋体が生成するが、芳香族ジチオールを用いることで定量的に主鎖中に-O-C=C-S-構造を持つポリマーが生成することを明らかにしている。また、生成ポリマーの炭素-炭素二重結合はE、Z両構造を持つため、その立体構造についても検討している。

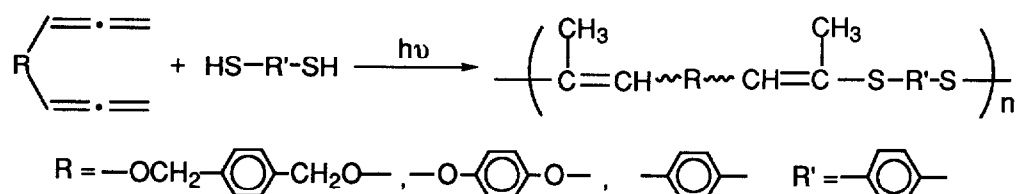


4章では、共役系ポリマーへの展開として1,4-ジアレニルベンゼンを合成し、それを用

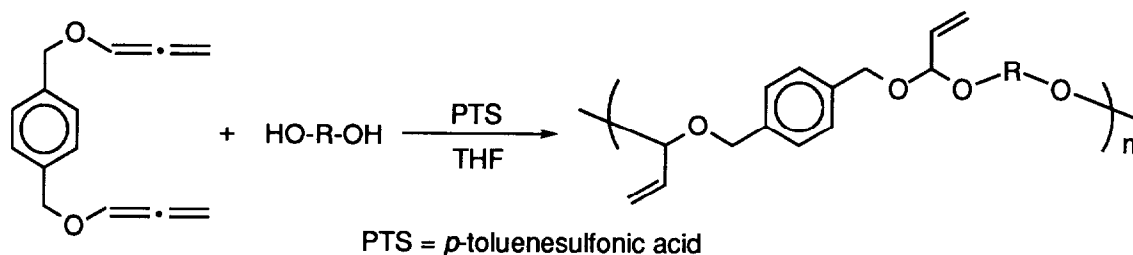
いるジチオール類との重付加を検討した結果について述べる。この重付加により主鎖中に定量的に $-C=C-S-$ 構造を持つポリマーが生成することを明らかにしている。



5章では、光照射による重付加について述べる。光照射による重付加では、ラジカル開始剤を用いた重付加で得られるポリマーと同じ構造を持つポリマーが生成する。光照射の影響は、1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼンを用いた場合に顕著に現れ、分子量が短時間に増大することを明らかにしている。また、ポリマーの炭素-炭素二重結合の立体構造が光により異性化することも見い出している。



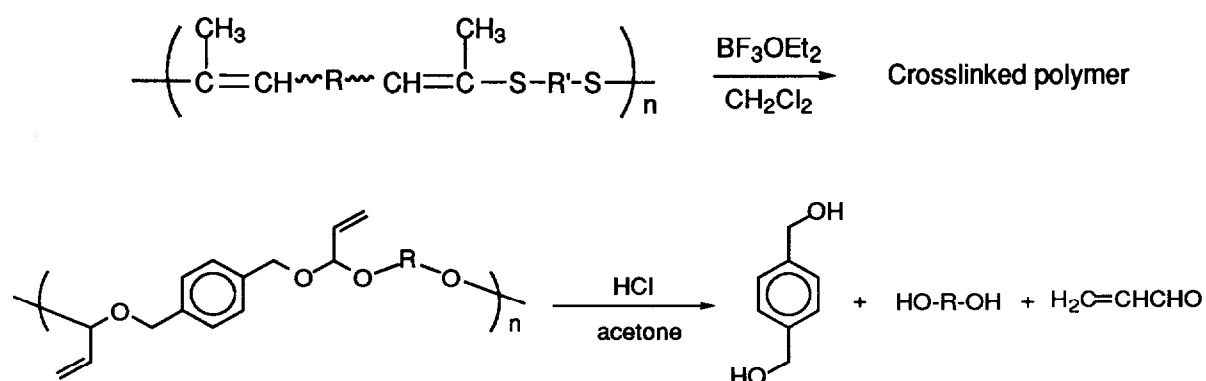
6章では、1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼンと種々のジオールとの酸触媒を用いる重付加について述べる。この重付加は効率よく進行し、主鎖にアセタール骨格を持ち側鎖に炭素-炭素二重結合を持つ構造のポリマーが生成することを明らかにしている。



7章では、これまで得られたポリマーの機能特性および高分子反応について検討した結果について述べている。1,4-ジアレニルベンゼンと1,4-ベンゼンジチオールとの重付加により得られるポリマーでは、ヨウ素ドープ後の導電率が $\sigma = 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ を示し半導体となることを明らかにしている。さらに、このポリマーならびに二官能性アルコキシアレン

とジチオールとの重付加により得られるポリマーの屈折率 (n_D) は1.66~1.67であり、一般のポリマーと比較して非常に高い屈折率をもつことも明らかにしている。また、ポリマーの反応性についても検討し、ラジカル重付加により得られたポリマーは酸触媒で容易に架橋し、その反応性はアレン構造に依存することを示し、エタンチオールを用いたラジカル付加反応ならびに酸触媒による分解反応も検討している。

さらに、二官能性アルコキシアレンとジオールとの重付加により得られたポリマーは容易に加水分解し、ジオールとアクロレインに完全に分解されることを明らかにしている。



8章では、2章から7章までの結果を総括し、今後の展望について述べている。

文献

- 1) B. Dietrich, *Angew. Makromol. Chem.*, **13**, 67 (1970).
- 2) F. F. Sukhov, *Khim. Vys. Ener.*, **5**, 365 (1971).
- 3) Y. Minoura et al., *J. Polym Sci.*, A-1, 3245 (1969).
- 4) 箕浦 有二、日本ゴム協会誌、**42**, 426 (1969).
- 5) 中田 哲也、的場 泰夫、日本ゴム協会誌、**51**, 106 (1978).
- 6) 郷田 兼成、日下 義治、日本ゴム協会誌、**51**, 113 (1978).
- 7) 小林 吉彦、プラスチックスエイジ、**20** (3), 99 (1974).
- 8) 田辺 立兵、ファインケミカル、**1985**, 5.
- 9) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
- 10) T. Masuda, T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121 (1986).
- 11) T. Masuda, T. Ohtori, T. Higashimura, *Polym. J.*, **11**, 849 (1979).
- 12) C. S. L. Baker, I. R. Gelling, R. Newell, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 721 (1987).
- 13) 大津 隆行、高分子合成の化学、化学同人 (1968).
- 14) The Chemistry of cyanates and their thio derivatives (Ed., S. Patai), John Wiley & Sons, New York, 1977.
- 15) The Chemistry of Ketenes, allenes and related compounds (Ed., S. Patai), John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 16) Allenes in organic synthesis, H. F. Schuster, G. M. Coppola, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- 17) Synthesis of adetylenes, allenes and cumulenes, L. Brandsma, H. D. Verkuijsse, Elsevier Scientific Publishing Co., New York, 1981.
- 18) 遠藤 剛 監修：反応性ポリマーの合成と応用、シーエムシー、(1989).
- 19) M. G. Mozzam, T. L. Jacobs, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 615 (1978).
- 20) M. G. Mozzam, T. L. Jacobs, *ibid*, **16**, 701 (1978).
- 21) J. Leland, J. Boucher, K. Anderson, *ibid*, **15**, 2785 (1977).
- 22) 遠藤 剛、横澤 勉、高分子、**41**, 82 (1992).
- 23) 遠藤 剛、富田 育義、機能材料、**13**, (1993).
- 24) T. Yokozawa, N. Ito, T. Endo, *Chem. Lett.*, **1987** 1955.
- 25) T. Yokozawa, M. Tanaka, T. Endo, *Chem. Lett.*, **1987** 1831.
- 26) 高橋 龍也、東京工業大学博士論文 (1990).
- 27) T. Takahashi, T. Yokozawa, T. Endo, *Makromol. Chem.*, **192**, 1207 (1991).
- 28) J. Mizuya, T. Yokozawa, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 743 (1990).

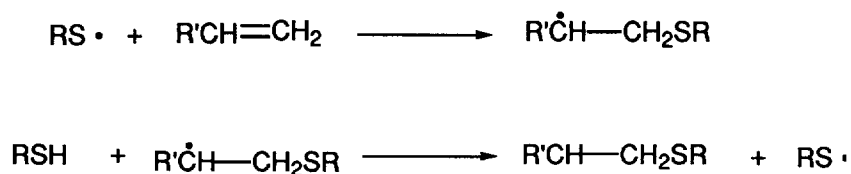
- 29) I. Tomita, Y. Kondo, K. Takagi, T. Endo, *Macromolecules* **27**, 4413 (1994).
- 30) M. Ubukata, I. Tomita, T. Endo, *Polym. Prepr. Jpn.*, **47**, 1167 (1998).
- 31) K. Gruesbaum, *Angew Chem. (Intern. Ed. Engl.)*, **5**, 933 (1966).
- 32) D. R. Taylor, *Chem. Rev.*, **67**, 317 (1967).
- 33) M.V. Marrov, *Russ. Chem. Rev.*, **36**, 233 (1967).
- 34) S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **87**, 1179 (1968).
- 35) 土肥 義治 監修：分解性プラスチック、シーエムシー、(1990).

2章 アレン誘導体とチオールとの付加反応

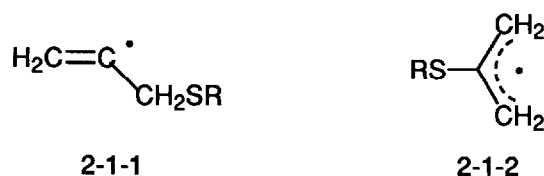
2-1 はじめに

オレフィンへのチオールのラジカル的な付加反応は系統的に研究されており、一般に anti-Markovnikov 付加で進行することが知られている (Scheme 2-1-1)¹⁾。

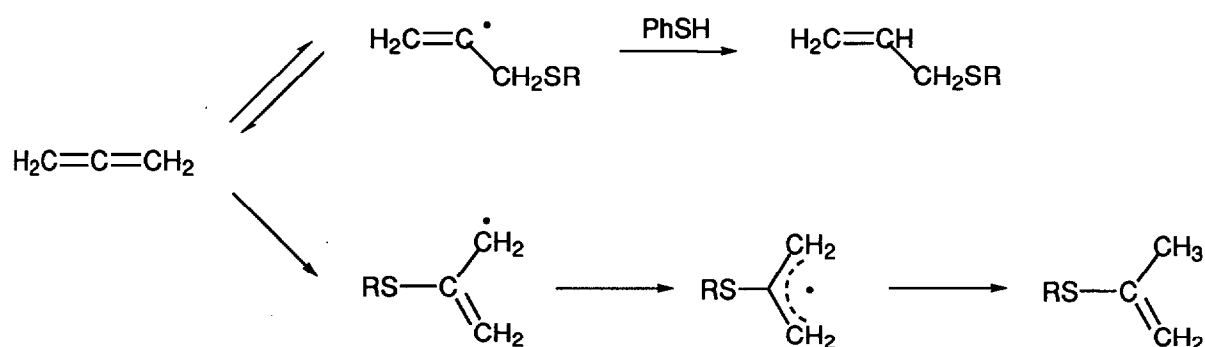
Scheme 2-1-1



しかしながら、アレンへのチオールのラジカル付加反応はあまり研究されておらず、その付加機構等については未知の部分が多い。一般に、無置換アレンへのラジカル付加反応では最初に末端炭素もしくは中心炭素へチイルラジカルが攻撃することが知られており、結果的に前者はビニルラジカル (2-1-1) を生成し、後者はアリルラジカル (2-1-2) を中間体に生成する²⁾。

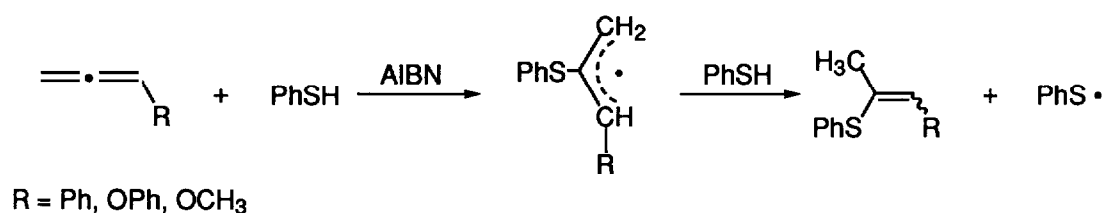


Heibaらは、無置換アレンとベンゼンチオールとの反応では (Scheme 2-1-2)、末端炭素への攻撃は可逆的であるが、中心炭素への攻撃は不可逆的であると報告している³⁾。



遠藤、横澤らはアレン類の重合を系統的に研究しているが⁴⁾、ラジカル重合のモデル反応としてフェノキシアレンやメトキシアレンなどのアルコキシアレン類⁵⁾並びにフェニルアレン⁶⁾とチオールとのラジカル付加も検討した結果、チールラジカルが選択的にアレンの中心炭素へ攻撃し、ビニルスルフィドが生成することを報告している(Scheme 2-1-3)。

Scheme 2-1-3



著者らは、二官能性アレン誘導体とジチオール類との重付加のモデル反応として芳香族または脂肪族チオールとのラジカル付加反応を詳細に検討した結果、過剰量のチオールを用いたアレン類への付加反応は芳香族チオールでは1 : 1付加物のみが得られ、脂肪族チオールを用いたとき1 : 2付加物が得られることを見いだした。また、生成する付加物には幾何異性体が存在し、これらの異性化反応についても検討をしたので、本章で併せて述べる。

2-2 アレン誘導体の合成

アルコキシアレンの合成

フェノキシアレン(**PhOA**)およびベンジルオキシアレン(**BnOA**)の合成は、既報⁷⁾⁸⁾に従い対応するプロパルギルエーテル(**PPhE**、**BnPE**)の異性化反応によって合成した(Scheme 2-2-1, Table 2-2-1, 2-2-2)。

Scheme 2-2-1

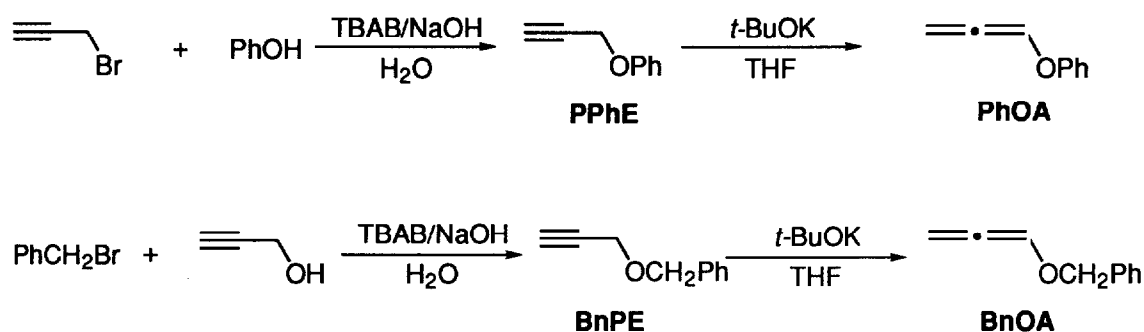


Table 2-2-1 Preparation of Propargyl Ether^{a)}

Ether	Time h	Yield %	bp. (lit.) °C/mmHg
PPhE	10.0	88.0	91.0/20 (80/20)
BnPE	10.0	82.0	53.5/0.15 (-)

a) The reaction was carried out at 50 °C in the presence a catalytic amount of TBAB(tetrabutylammonium bromide) in H₂O.

Table 2-2-2 Preparation of AlkoxyAllene^{a)}

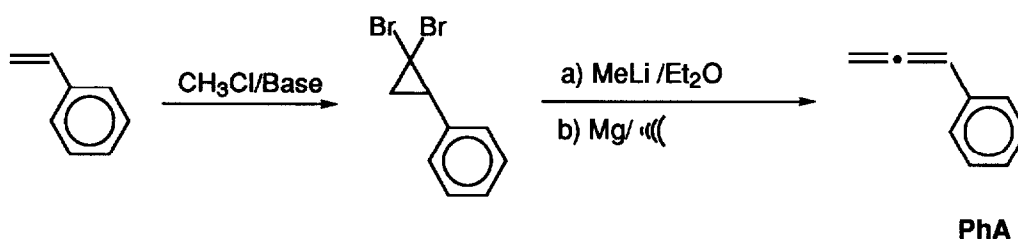
Allene	Time h	Yield %	bp. (lit.) °C/mmHg
PhOA	8.0	80.0	53~54/3 (78/20)
BnOA	10.0	63.0	66.5~67.5/3 (-)

a) The reaction was carried out in the presence of a catalytic amount of *t*-BuOK in refluxing THF.

フェニルアレン(PhA)の合成

フェニルアレン(PhA)は、Molchanovら⁹⁾の報告を参考に、スチレンのジブロモシクロプロパン誘導体のメチルリチウムによる還元的開環異性化反応によって収率71.0%で合成した。また、ジブロモシクロプロパン誘導体からの別途合成法であるYuら¹⁰⁾の報告に従い、金属マグネシウムを用いて室温で20分間超音波を照射することにより収率86.0%で合成した(Scheme 2-2-2)。

Scheme 2-2-2



2-3 ラジカル開始剤を用いたアレン誘導体へのチオール付加反応

アレン誘導体(**BnOA**, **PhOA**, **PhA**)へのチオール付加反応は、一般的なラジカル開始剤存在下ベンゼンを溶媒として脱気封管中で行った。その結果を、Table 2-3-1に示す。

Table 2-3-1 Reaction of Thiols to Allene Derivatives^{a)}

Allene	Thiol	Radical Initiator	Temp. °C	Time h	Yield %
BnOA	PhSH	DTBP ^{b)}	120	6.0	— ^{e)}
↑	↑	BPO ^{c)}	80	12.0	— ^{e)}
↑	↑	AIBN ^{d)}	60	6.0	72.0
↑	↑	↑	↑	12.0	98.5
↑	EtSH	↑	↑	↑	92.0
PhOA	PhSH	DTBP	120	6.0	— ^{e)}
↑	↑	AIBN	60	12.0	98.0
↑	EtSH	↑	↑	↑	93.0
PhA	PhSH	↑	↑	↑	97.5
↑	EtSH	↑	↑	↑	98.0

a) The reaction was carried out in benzene[0.5 M] in a sealed tube.

b) Di *tert*-butyl peroxide

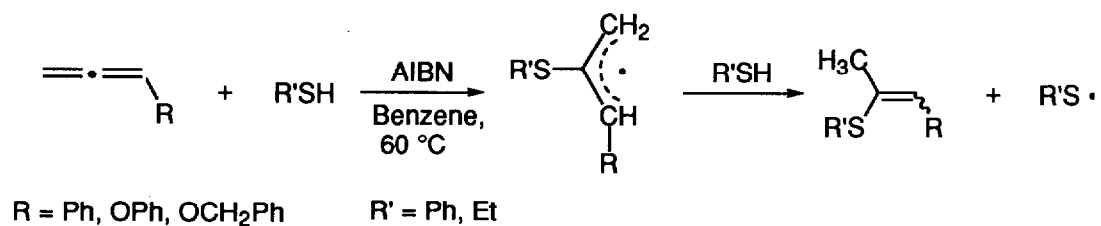
c) Benzoyl peroxide

d) 2, 2'-Azobisisobutyronitrile

e) Complex mixture

開始剤にDTBP (120℃)、BPO (80℃)を用いたところ、いずれの場合も不溶物を含む複雑な生成物が得られたが、AIBNを用いて60℃で行うことにより副反応なく進行し、いずれのアレンの反応においても芳香族および脂肪族チオールが付加した1:1付加物(Fig. 2-1, 2-2)が得られた(Scheme 2-3-1)。例としてFig. 2-1, 2-2に1-ベンジルオキシ-2-フェニルチオ-1-プロペン(**BOPP**)の¹H NMRとIRスペクトルを示す。

Scheme 2-3-1



得られた**BOPP**の構造は、IRスペクトルから、1642, 1264 cm^{-1} にビニルエーテルの吸収があり、 ^1H NMRスペクトルから、6.60 ppmと6.37 ppmにオレフィンプロトン(2q)のシグナルと1.90 ppmと1.73 ppmにメチルプロトン(2d)のシグナルが観測されることから、チオールのアレンへの付加は2, 3付加で進行したことが明らかとなった。さらに、 ^1H NMRスペクトルから幾何異性体が存在することがわかった。これら*E*, *Z*両異性体の帰属については2-5で述べる。

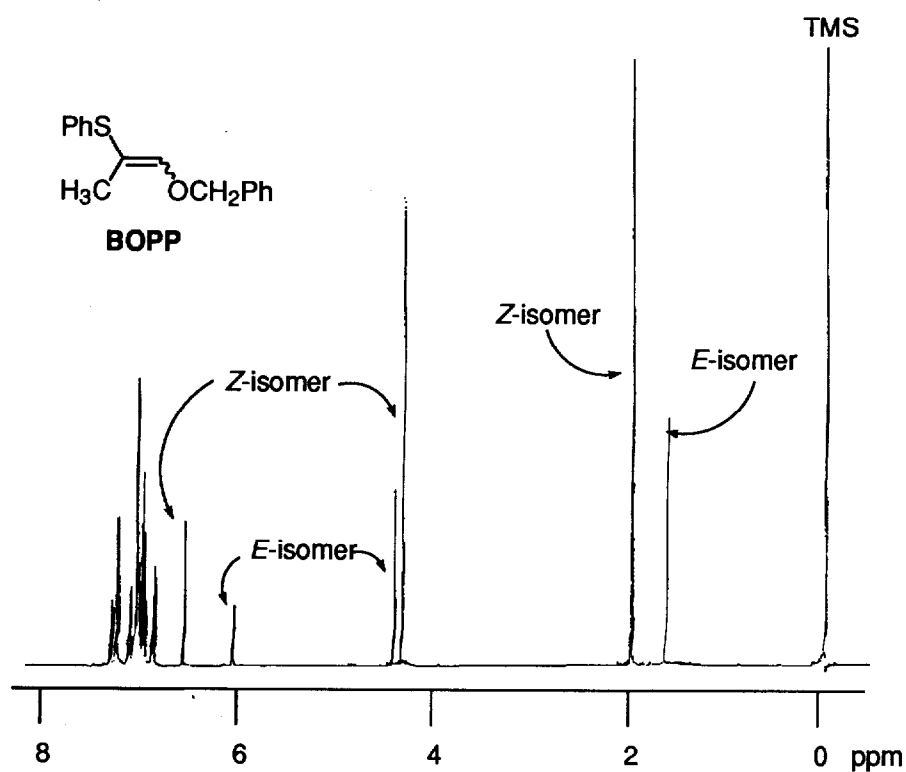


Fig. 2-1 500 MHz ^1H NMR spectrum (CDCl_3) of BOPP

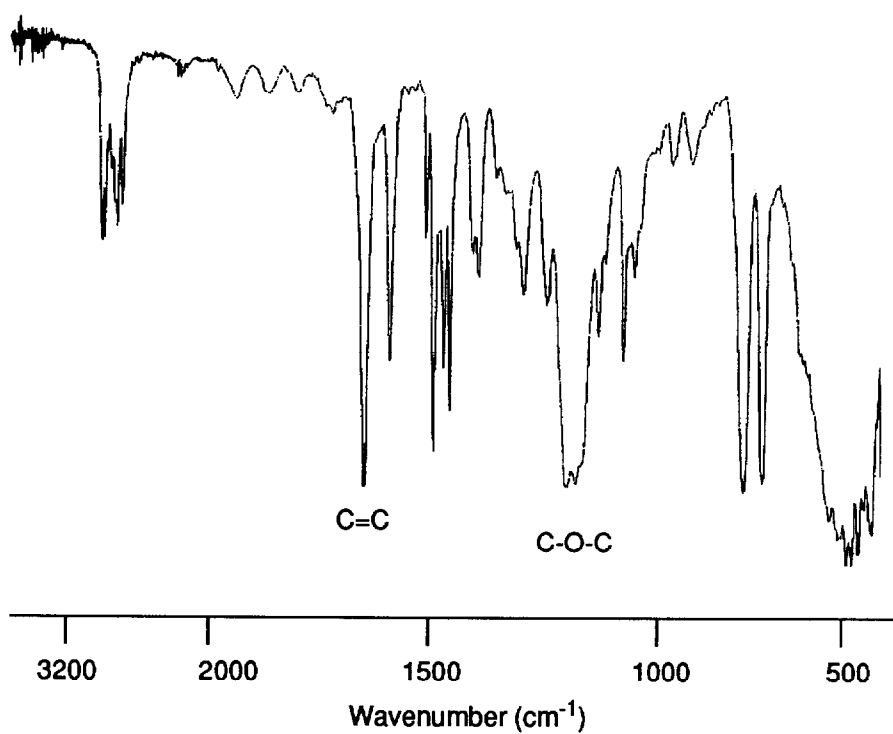
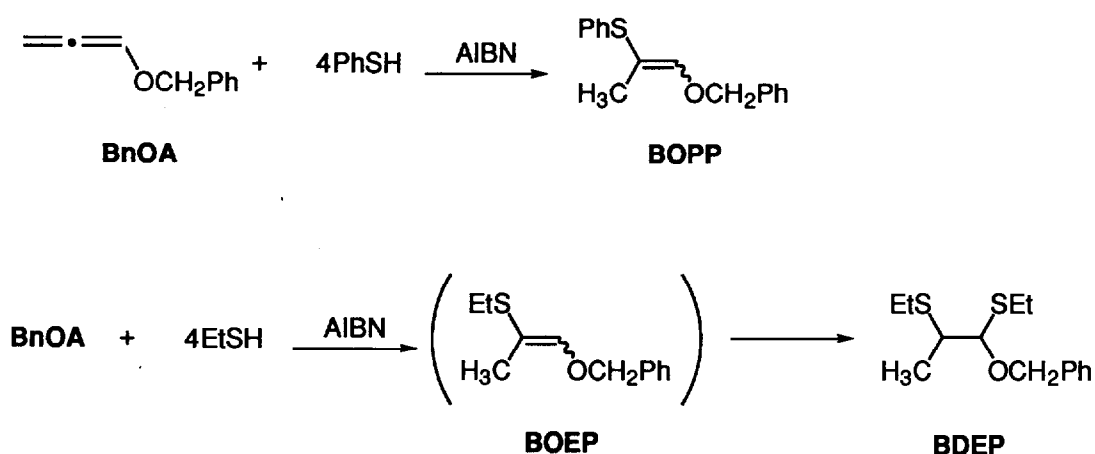


Fig. 2-2 IR spectrum (neat) of BOPP

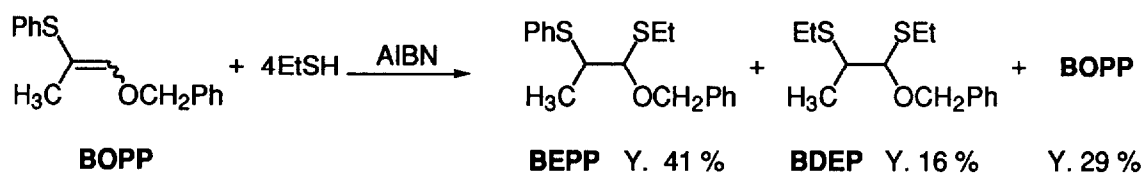
また、4 倍量のチオールと**BnOA**を反応させたところ、PhSHでは1 : 1 付加物である1-ベンジルオキシ-2-フェニルチオ-1-プロペン(**BOPP**)のみを与えるのに対し、EtSHでは1 : 1 付加物である1-ベンジルオキシ-2-エチルチオ-1-プロペン(**BOEP**)にさらにEtSHが付加した1-ベンジルオキシ-1,2-ジエチルチオプロパン(**BDEP**)を与えた(Scheme2-3-2)。

Scheme 2-3-2



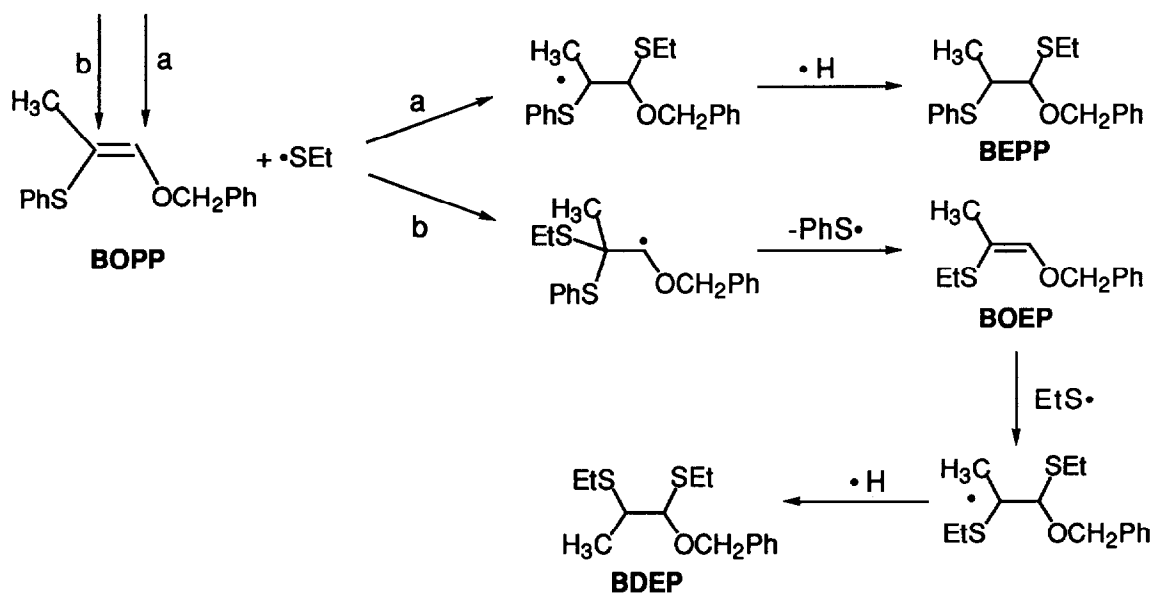
生成した**BOPP**にEtSHを作用させたところ、**BOPP**にEtSHが付加した1-ベンジルオキシ-1-エチルチオ-2-フェニルチオプロパン(**BEPP**)とPhS基とEtS基が入れ代わった**BDEP**が生成した(Scheme 2-3-3)。

Scheme 2-3-3



この結果から、EtS $\cdot$ の**BOPP**の α -炭素及び β -炭素への攻撃により、それぞれ**BEPP**、**BDEP**が生成したと考えられる(Scheme 2-3-4)。path aでは、EtS $\cdot$ の α -炭素への攻撃により生成した三級ラジカルがチオールからH $\cdot$ を引き抜いて**BEPP**が生成する。path bに示すように、EtS $\cdot$ が β -炭素側を攻撃した場合には、生成した二級ラジカルが $\cdot$ Hを引き抜くよりも早く脱離能の高いPhS $\cdot$ が脱離し一度**BOEP**を生成する。これにEtS $\cdot$ が α -炭素側から攻撃し生成する三級ラジカルが $\cdot$ Hを引き抜いて**BDEP**が生成する。EtS $\cdot$ の β -炭素への攻撃は二級ラジカルを生成するため、三級ラジカルを生成する α -炭素への攻撃に比べ遅いと考えられるが、収率から判断すると5 : 2程度と考えられる。

Scheme 2-3-4



2-4 アレン誘導体とチオールとの光付加反応

チオール類は、ラジカル発生種がなくとも光により容易にチイルラジカルを生成する¹¹⁾¹²⁾。光を利用することで温和な条件下でチオール類とアレン誘導体とのラジカル付加反応が行うことができる。そこで、アレン誘導体とチオールとの光付加反応をベンゼンを溶媒として脱気封管中 20 °C でパイレックス反応管に高圧水銀灯を照射して行った (Scheme 2-4-1)。結果を Table 2-4-1 に示す。

Scheme 2-4-1

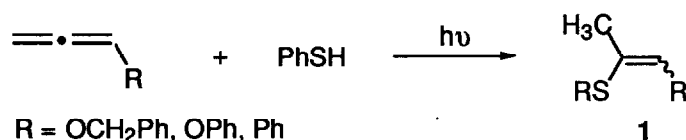


Table 2-3-1 Addition of Thiols to Allenes
by photoirradiation^{a)}

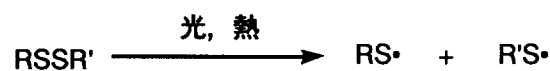
Allene	Time h	Conv. ^{b)} %
BnOA	0.25	29.5
↑	0.5	37.0
↑	1.0	51.5
↑	2.0	100.0
PhOA	0.5	70.0
↑	2.0	100.0
PhA	2.0	100.0

a) The reaction was carried out at 20 °C
using a 400 W high pressure mercury lamp
in benzene[1.0 M] in a sealed tube.

b) Conversion of allene was determined by ¹H NMR.

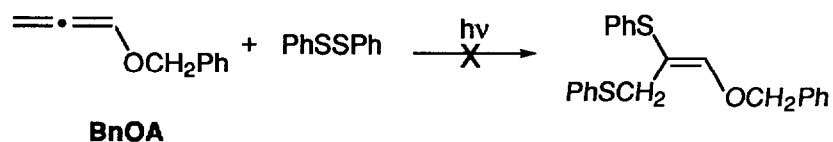
ラジカル開始剤を用いたときと比較して、いずれの場合も短時間で対応する 1 : 1 付加物が定量的に生成した。

また、ジスルフィドもチオールと同じく熱または光を照射することによりチイラジカルを発生し、系中にオレフィンが存在すると、モノ-、ジ-、あるいはポリスルフィドを与えることが知られている¹³⁾。



そこで、アルコキシアレン誘導体存在下ジフェニルジスルフィドに光照射下したが、チオールと異なり付加物は得られなかった (Scheme 2-4-1)。

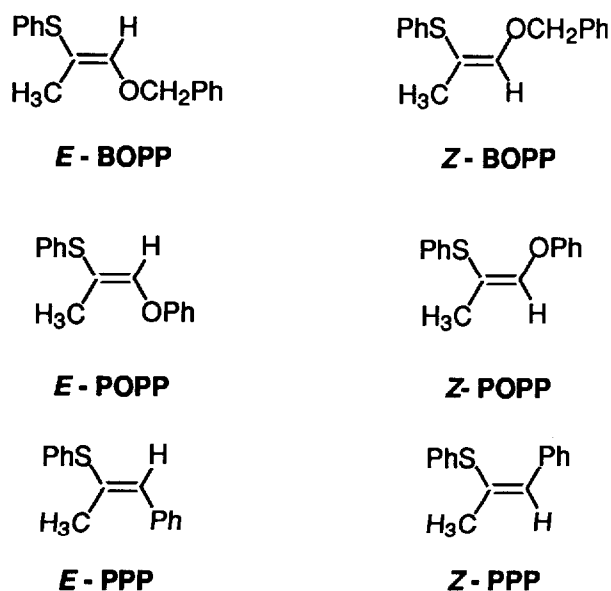
Scheme 2-4-1



2-5 幾何異性体生成の考察

アレン誘導体とチオフェノールとの反応において生成した1 : 1付加物には、それぞれ幾何異性体が存在する (Scheme 2-5-1)。それらの構造は500MHz ^1H NMR NOESY Spectrum により決定した。Fig. 2-3に**BOPP**の例を示す。6.60 ppmのビニルプロトンと1.90 ppmのメチルプロトンとの間にNOE相関が現れるのに対して、6.37 ppmのビニルプロトンと1.73 ppmのメチルプロトンには見られないことから、6.60 ppmをZ体、6.37 ppmをE体のビニルプロトンと帰属した。いずれ場合でも反応初期では、ほぼE : Z = 1 : 1であったが、反応後期には1 : 9 となり変化しなくなったことから、平衡に達しているものと考えられる。

Scheme 2-5-1



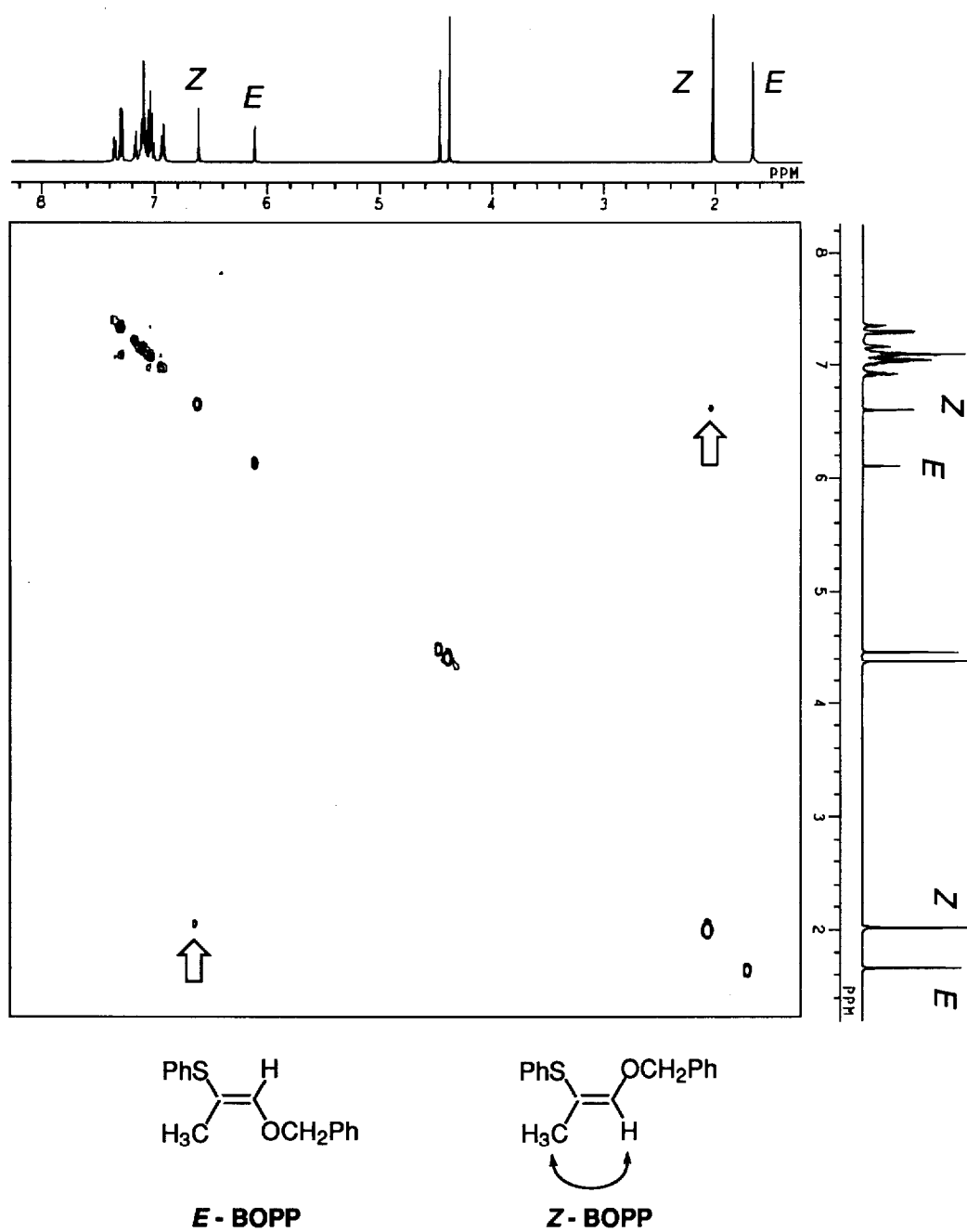
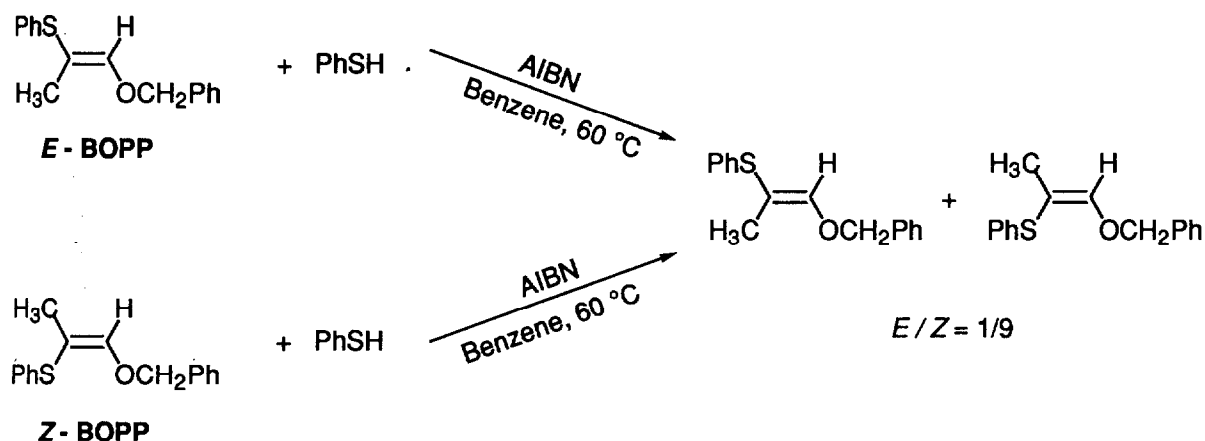


Fig. 2-3 NOESY ^1H NMR spectrum (500 MHz, in CDCl_3) of BOPP

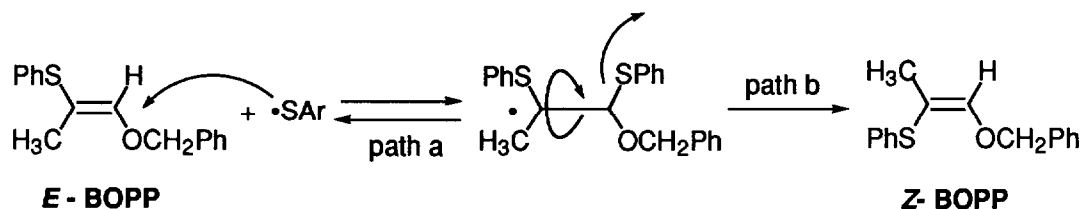
そこで、このことを確かめるために*E*体, *Z*体をそれぞれ単離し、ラジカル開始剤存在下、付加反応と同じ条件でベンゼンチオールと反応させた(Scheme 2-5-2)。その結果、いずれの異性体からも*E/Z* = 1/9の混合物が得られ平衡に達していることが明かとなった。従って、この反応はPhS•の付加脱離をによる平衡反応であると考えられる。

Scheme 2-5-2

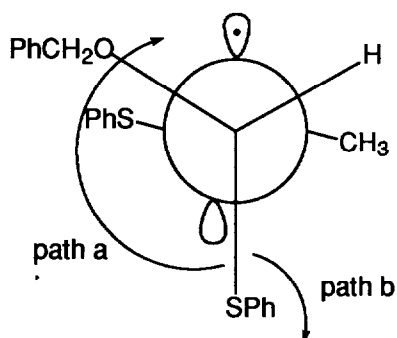


異性化のメカニズムを2章-3の結果も合わせて総合的に考察すると、以下のように説明できる。すなわち、PhS•がBOPPのα炭素を攻撃すると、生成する三級ラジカルのC-C結合が自由回転できるため、PhS•が脱離するときの立体化学に従って、*E*体を生成するか (path a) *Z*体を生成するか (path b) の二つのルートのうち、*Z*体の生成が優先したものと考えられる(Scheme 2-5-4)。

Scheme 2-5-3



Scheme 2-5-4



この反応をさらに詳細に検討するため、溶液濃度を低くして反応を行った。反応は **BnOA** または **PhOA** と当モルの **PhSH** とを AIBN をラジカル開始剤として d_6 -ベンゼン中 (0.2 M)、60℃ で NMR tube 中 で行った。例として、**PhOA** と **PhSH** との反応の ^1H NMR スペクトルを Fig. 2-4 に示す。

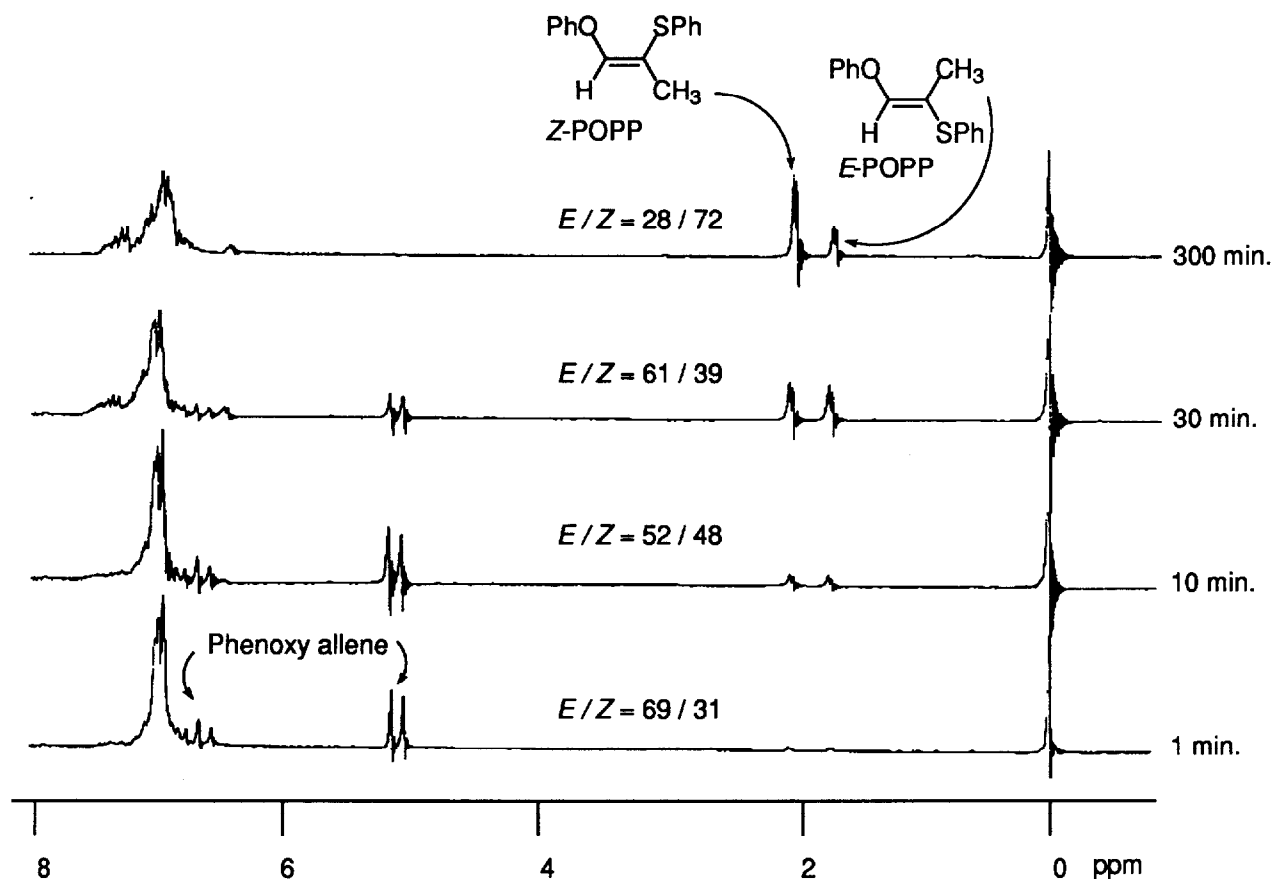
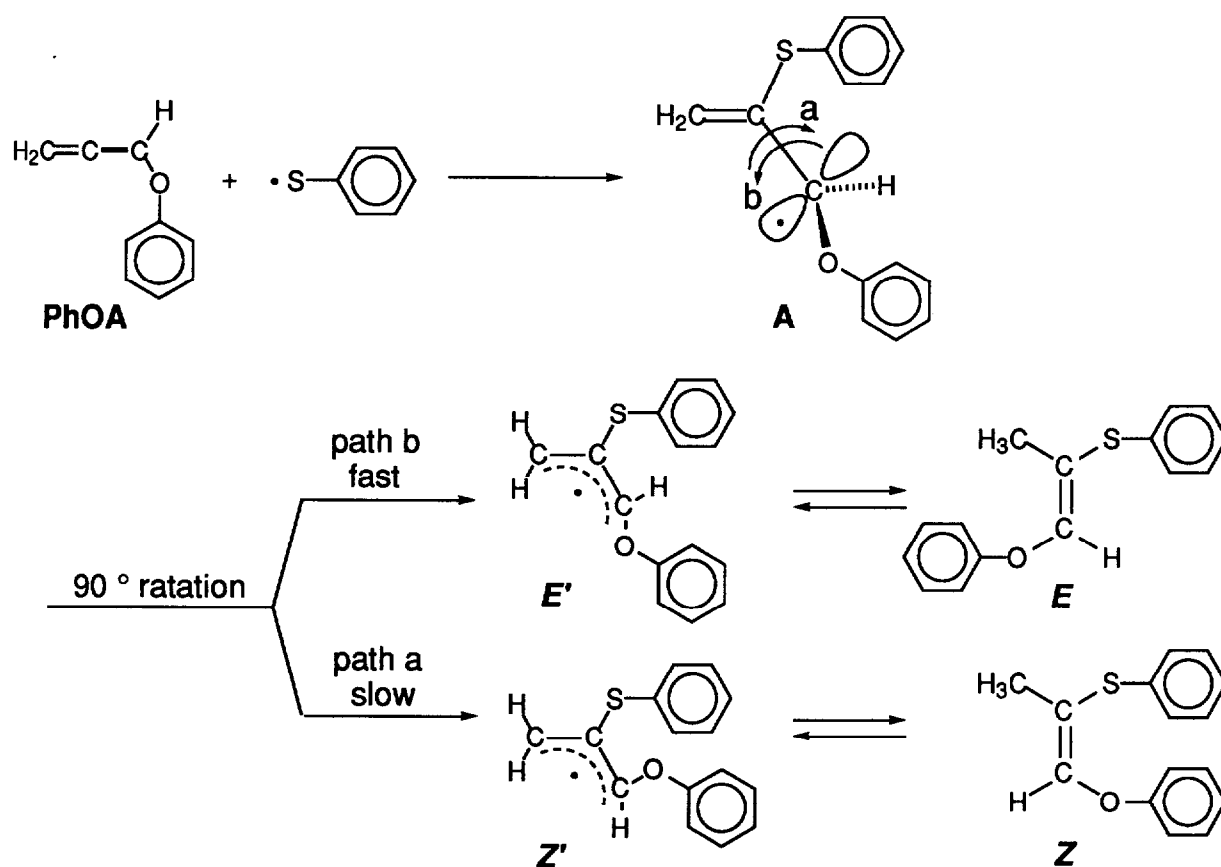


Fig. 2-6 60 MHz ^1H NMR spectra (d_6 -benzene) of the reaction mixture of **PhSH** to **PhOA** :

(a) 1 min.; (b) 10 min.; (c) 30 min.; (d) 300min.

その結果、**PhOA** と **PhSH** との反応では、反応開始 1 分で 1 : 1 付加物への転化率 (Conv.) は 10%、 $E/Z = 69/31$ となり、**BnOA** の場合は、反応開始 1 分で 1 : 1 付加物への Conv. は 14%、 $E/Z = 54/46$ となった。このことから、反応初期では E 体が優先して生成するが、反応後期になると Z 体が多くなることが明らかとなった。この結果は次のように説明できる。まず、チールラジカルがアレンの中心炭素に攻撃し、二級ラジカル (A) が生成する。次に A が 90 度回転して、アリルラジカル (E' 、 Z') へと異性化し、そして、水素ラジカルをチオールから引き抜き、1 : 1 付加物 (E 、 Z) を与える (Scheme 2-5-5)。このように反応は三段階で進み、幾何構造は、A から E' 、 Z' への異性化の段階で決定される。即ち、フェニル基の立体障害の小さい E' の生成が速く、つまり反応早期における E 体の優先的生成は、速度論支配の結果である。実験結果から推察するとその速度比 $k_1/k_2 = 7/3$ となると考えられる (Scheme 2-5-6)。これらを総合して考察すると、反応のエネルギーダイアグラムは Fig. 2-5 のようになると考えられる。

Scheme 2-5-5



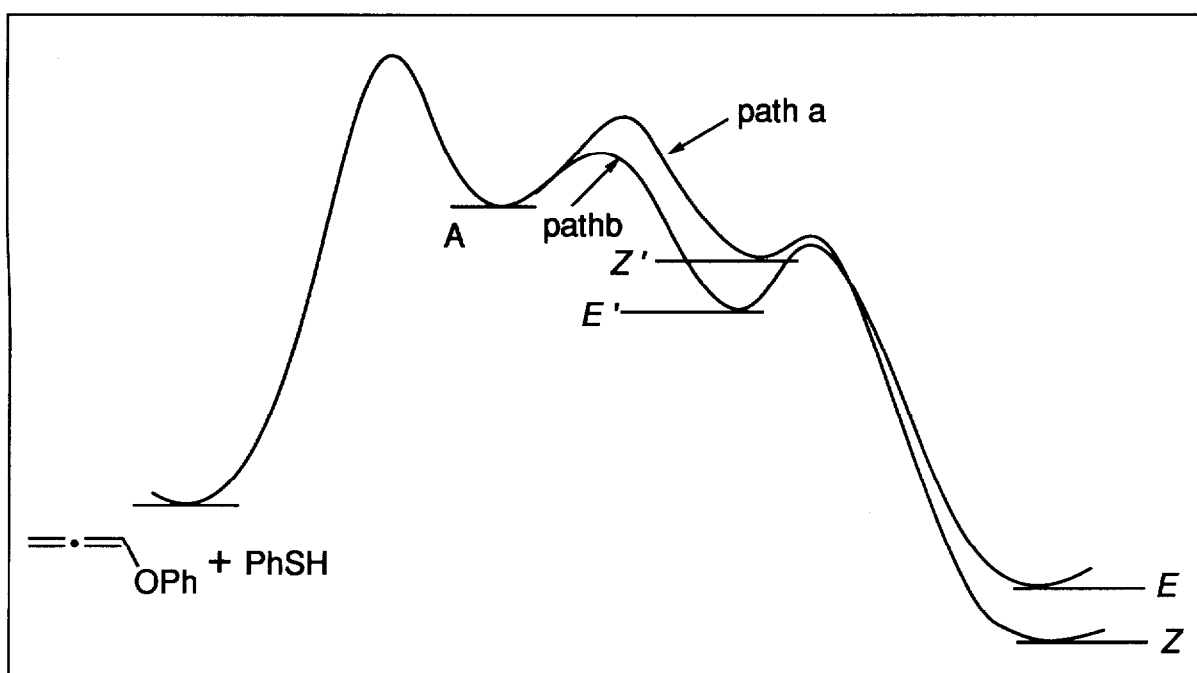
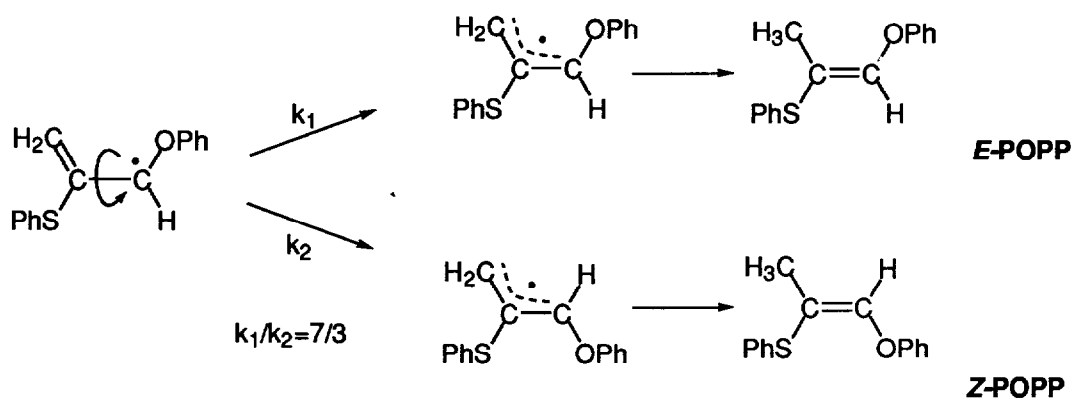
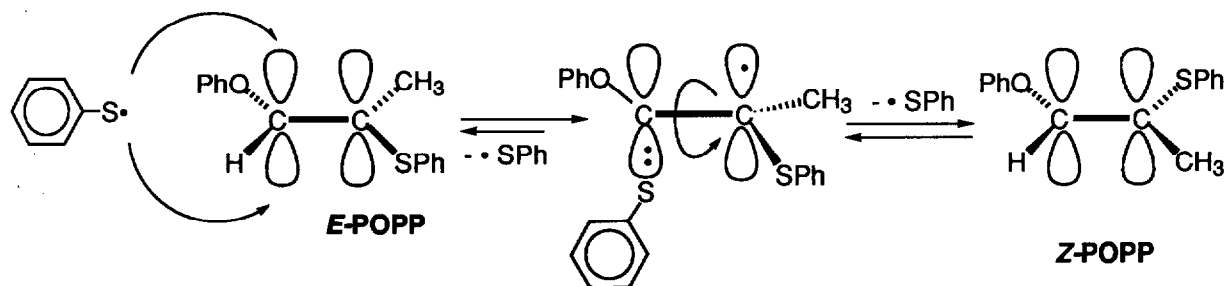


Fig. 2-5 Energy Diagram

一方、反応後期でのZ体の優先的生成は熱力学支配の反応の結果である。これは以下のように説明できる。まず、チイルラジカルのE体への攻撃を考えると、PhOAへPhSHが付加することにより生成した1-フェノキシ-2-フェニルチオ-1-プロペン(POPP)の炭素-炭素二重結合は、平面構造のためチイルラジカルの攻撃は、紙面の上からでも、下からでも

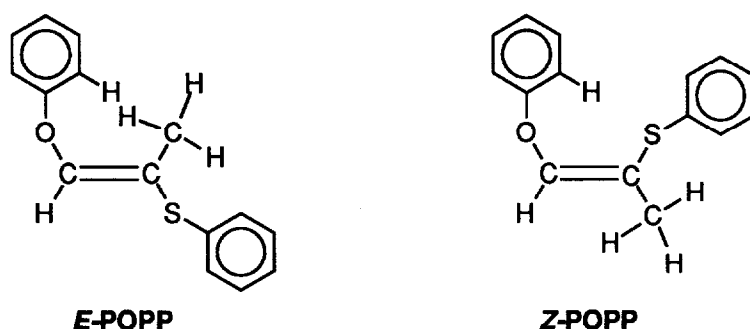
同じように起こると考えられる。チイルラジカルが攻撃した炭素は sp^3 であり、中間に生成するラジカルは立体障害なくC-C結合で自由回転が可能であり、中間ラジカルは同じである(Scheme 2-5-7)。

Scheme 2-5-7



次に、*E/Z*生成比を決定するチイルラジカル脱離は、まさに生成物の安定性に依存している。みかけは*Z*体の方が立体的に混んでいるように思われるが、下図のようにS原子のために意外に立体障害は少ないと考えられる。つまり、*E*-POPPの-O-フェニル基とメチル基との間には*Z*体より大きくなる立体障害があるため(Scheme 2-5-8)、より立体障害の少ない*Z*体を生成するように中間ラジカルは回転し、チイルラジカル脱離を経て*Z*-POPPを与えるものと考えられる。

Scheme 2-5-8



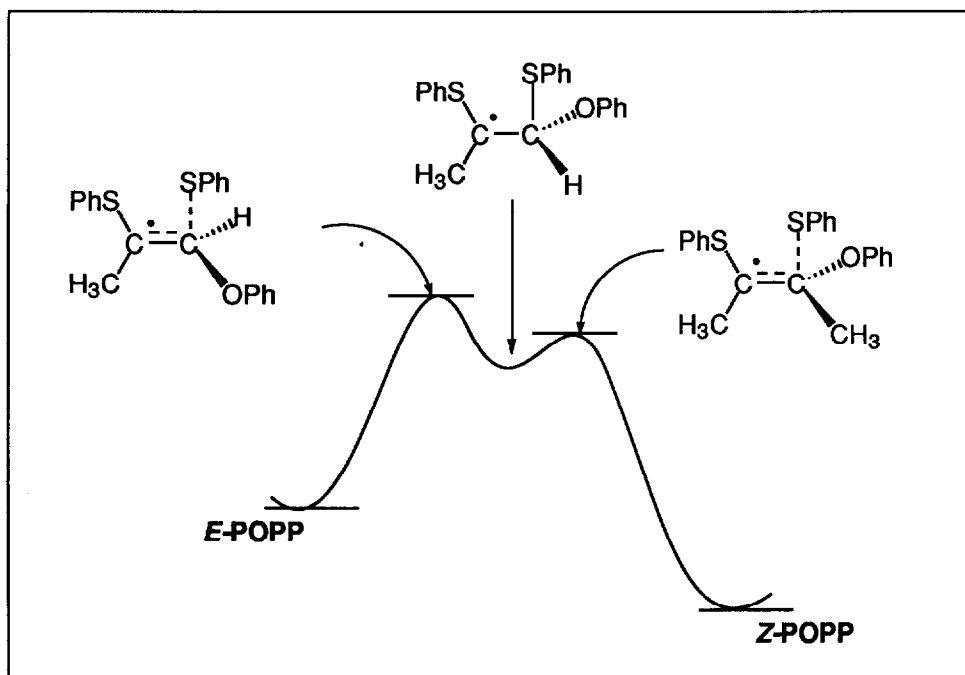


Fig. 2-6 Energy Diagram

このように、熱力学的に Z 体の方が安定だと考えられることから、異性化エネルギーダイヤグラムFig. 2-5 のようになると考えられる。すなわち、 E 体、 Z 体のポテンシャルエネルギーがそのまま生成比に反映していると考えられる。また、Conv.が低いときでも Z -体の生成が観測できる (Fig. 2-7) ことから、異性化の速度はチオールのアレンへの付加反応と同程度と考えられる。

2-6 まとめ

本章では、ベンジルオキシアレン、フェノキシアレンおよびフェニルアレンへのチオールのラジカル付加反応について述べた。いずれのアレンもラジカル開始剤にAIBNをもちいて60℃で反応を行うことにより、1:1付加物を生成した。光反応では20℃という温和な条件下でも短時間で進行した。また、この反応においては幾何異性体 (*E*, *Z*体) が生成し、ベンゼンチオールを用いた場合には平衡状態で $E/Z=1/9$ となることがわかった。

実験の部

反応に使用した試薬、溶媒は以下のものを使用した。

プロパルギルブロマイド、ベンジルブロマイド、フェノール、スチレン、エタンチオール (EtSH)、チオフェノール (PhSH) および脂肪族ジチオール類は減圧蒸留または単蒸留によって精製した。*tert*-ブトキシカリウム(*t*-BuOK)、テトラブチルアンモニウムブロマイド(TBAB)および水素化カルシウムは市販のものをそのまま用いた。溶媒であるベンゼン、ジメチルスホキシド(DMSO)、メチルエチルケトン(MEK)およびテトラヒドロフラン(THF)などは常法に従って精製した。

ベンジルオキシアレン(**BnOA**)の合成

合成は文献記載の方法⁶⁾を若干改良して行った。攪拌装置、コンデンサーおよび温度計を装着した三口フラスコにベンジルブロマイド(16.10 g, 94 mmol)、プロパルギルアルコール(5.80 g, 104 mmol)、TBAB(0.10 g, 0.3 mmol)、水(1.55 g)、水酸化ナトリウム(NaOH)(6.20 g, 155mmol)の順に加え室温にて強反攪拌した。フラスコは適時冷却する。発熱がおさまれば、50℃にてさらに10時間攪拌した。反応終了後、反応液は室温まで冷やし、塩化アンモニウム水溶液に投入した。そこに、ジエチルエーテルを加え抽出した後、さらに、塩化アンモニウム水溶液を加え中和し、水を加え洗浄を2回行った。エーテル層は無水硫酸マグネシウムを加え5時間攪拌した。硫酸マグネシウムをろ別後、エーテルは減圧下で除き、減圧蒸留により1-ベンジルオキシ-2-プロピン(**BnPE**)を無色透明液体として11.26 g(収率：82.0%)得た。

コンデンサー、滴下ロートおよびゴム栓を装着した三口フラスコにマグネットスターラーチップを投入し*t*-BuOK(2.52 g, 22.5mmol)を仕込んだ後、ヒートガンでよく乾燥させ、十分に脱気し、アルゴン置換し精製したTHF(12.5mL)を加えて溶解した。ここに先に合成した**BnPE**(10.96 g, 75 mmol)のTHF溶液(12.5mL)を攪拌下室温で30分以上かけて滴下した。滴下終了後、環流下6時間反応を行った。反応終了後、反応液は室温まで冷やし、塩化アンモニウム水溶液に投入した。そこに、ジエチルエーテルを加え抽出した後、さらに、塩化アンモニウム水溶液を加え中和し、水を加え洗浄を2回行った。エーテル層は無水硫酸マグネシウムを加え5時間攪拌した。硫酸マグネシウムをろ別後、エーテルは

減圧下で除き水素化カルシウムを加え減圧蒸留により1-ベンジルオキシ-1, 2-プロパジエン(**BnOA**)を無色透明液体として6.9 g(収率: 63.0%)得た。

1-Benzylloxy-1,2-propadiene (**BnOA**)

b.p.: 66.5 ~ 67.5 °C / 3 mmHg

IR(neat) 3005, 1945, 1435, 1340, 1210, 1185, 1035, 730, 690 cm^{-1}

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.11 (s, 5H, aromatic) 6.68 (t, $J=5.8$ Hz, 1H, =CH-) 5.29 (d, $J=5.8$ Hz, 2H, $\text{H}_2\text{C=}$) 4.45 (s, 2H, -OCH₂-) ppm

フェノキシアレン(**PhOA**)の合成

攪拌装置、コンデンサーおよび温度計を装着した三口フラスコにフェノール(40g, 0.42 mol)、プロパルギルプロマイド(60 g, 0.50 mol)、TBAB(4 g, 12 mmol)、水(5 g)、NaOH(25 g, 0.63 mol)の順に加え室温にて強攪拌した。フラスコは適時冷却する。発熱がおさまれば、50 °Cにてさらに10時間攪拌した。反応終了後、反応液は室温まで冷やし、塩化アンモニウム水溶液に投入した。そこに、ジエチルエーテルを加え抽出した後、さらに、塩化アンモニウム水溶液を加え中和し、水を加え洗浄を2回行った。エーテル層は無水硫酸マグネシウムを加え5時間攪拌した。硫酸マグネシウムをろ別後、エーテルは減圧下で除き、減圧蒸留により1-フェノキシ-2-プロピン(**PPhE**)を無色透明液体として48.8 g(収率: 88.0%)得た。

コンデンサー、滴下ロートおよびゴム栓を装着した三口フラスコにマグネットスターラーチップを投入し $t\text{-BuOK}$ (1.7 g, 15 mmol)を仕込んだ後、ヒートガンでよく乾燥させ、十分に脱気し、アルゴン置換し精製した後、THF(5.0 mL)を加えて溶解した。ここに先に合成した**PhOP**(5.0 g, 38 mmol)のTHF溶液(5.0 mL)を攪拌下室温で30分以上かけて滴下した。滴下終了後、環流下6時間反応を行った。反応終了後、反応液は室温まで冷やし、塩化アンモニウム水溶液に投入した。そこに、ジエチルエーテルを加え抽出した後、さらに、塩化アンモニウム水溶液を加え中和し、水を加え洗浄を2回行った。エーテル層は無水硫酸マグネシウムを加え5時間攪拌した。硫酸マグネシウムをろ別後、エーテルは減圧下で除き水素化カルシウムを加え減圧蒸留により1-フェノキシ-1, 2-プロパジ

エン(PhOA)を無色透明液体として4.0 g (収率 : 80.0 %) 得た。

1-Phenoxy-1, 2-propadiene (**PhOA**)

b.p. : 66.5 ~ 67.5 °C / 3 mmHg

IR (neat) 1962, 1585, 1240, cm^{-1}

^1H NMR (CCl_4): δ 6.82 (s, 5H, aromatic) 6.62 (t, $J=5.8$ Hz, 1H, =CH-) 5.30 (d, $J=5.8$ Hz, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$) ppm

フェニルアレン(**PhA**)の合成

スチレン(15.0 g, 144 mmol)、プロモホルム(45.5 g 180 mmol)とTBAB(2.4 g, 5 mmol)との混合液に別途調整した50% NaOH溶液(42.0 g, 1.05 mmol)を20 °Cでゆっくり滴下した。スチレンの消費を確認後、塩化アンモニウム水溶液を加え反応停止した後、反応混合液をエーテル抽出後、さらに水洗し、分液後、硫酸マグネシウムでエーテル層を乾燥させ、濃縮後、カラムクロマトグラフィー(Wako gel C-300, *n*-hexane)によりタール状物と分離後、減圧蒸留により沸点 : 87 °C / 0.2 mmHgで34.0 g (収率82 %) の1,1-ジプロモ-2-フェニル-シクロプロパンを得た。

次にアルゴン置換した三口フラスコへ、合成したジプロモシクロプロパン体(9.0 g, 31 mmol)のエーテル溶液(31 mL)を加え、-50 °Cまで冷却し、ここに54 mLのメチルリチウムのエーテル溶液をゆっくりと加え、8時間反応させた後、反応液を大量の氷水中へ投入し、エーテル層を分液後、硫酸マグネシウムでエーテル層を乾燥させ、濃縮後、減圧蒸留により1-フェニル-1, 2-プロパジエンを無色透明液体として収量2.5 g(収率71%)得た。

1-phenyl-1, 2-propadiene(**PhA**)

b.p. : 65.0 ~ 66.0 °C / 14 mmHg

IR (neat) 1945, 1607, 1457, 755 cm^{-1}

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.20 (s, 5H, aromatic) 6.07 (t, $J=5.8$ Hz, 1H, =CH-) 5.05 (d,

$J=5.8$ Hz, 2H, $H_2C=$) ppm

BnOAとベンゼンチオール(PhSH)とのラジカル付加反応

反応は充分にアルゴン置換したガラス管にアルゴン雰囲気下、**BnOA**(526 mg, 3.6 mmol), ベンゼンチオール(397 mg, 3.6 mmol)を仕込み、そこへ、AIBN/ベンゼン溶液(17 mg/14.5 mL)を加えた後、脱気封管し、60℃で反応を12時間行った。反応終了後、反応液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(中性アルミナ 300メッシュ, *n*-hexane)を用いて精製し**BOPP**を収量910 mg(収率98.5%)得た。

1-benzyloxy-2-phenylthio-1-propene(**BOPP**)

b.p. : 148~150℃/14 mmHg

IR (neat) 3033, 2937, 1642, 1439, 1308, 1264, 1025, 739, 694 cm^{-1}

^1H NMR (C_6D_6): δ 7.53–7.07 (m, 10H, aromatic) 6.60 for *Z*-isomer and 6.37 for *E*-isomer (2q, $J=1.6$ Hz, 1H, $HC=$) 4.90 (2s, 2H, $-H_2C-Ph$) 1.90 for *Z*-isomer and 1.73 for *E*-isomer (2d, $J=1.6$ Hz, 3H, $-H_3C$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 151.50, 137.05, 136.96, 129.57, 128.79, 128.64, 128.22, 127.55, 127.29, 125.38, 106.16, 74.33, 15.75

BOPPとPhSHとのラジカル付加反応

反応は充分にアルゴン置換したガラス管にアルゴン雰囲気下、**BOPP**(292 mg, 1.1 mmol), エタンチオール(273 mg, 4.4 mmol)を仕込み、そこへ、AIBN/ベンゼン溶液(21 mg/2.2 mL)を加えた後、脱気封管し、60℃で反応を12時間行った。反応終了後、反応液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(中性アルミナ 300メッシュ, *n*-hexane)を用いて精製し**BDEP**を収率14%で、**BEPP**を収率41.0%でそれぞれ得た。

1-benzyloxy-1,2-diethylthio-propane(**BDEP**)

IR (neat) 2987, 2924, 2867, 1454, 1089, 757, 658 cm^{-1}

^1H NMR (CCl_4): δ 7.56–7.22 (m, 5H, aromatic) 4.81–4.34 (m, 3H, $-\text{O}-\text{H}_2\text{C}-$, $-\text{O}-\text{HC}-$) 3.23–2.29 (m, 5H, $-\text{HC}-\text{CH}_3$, $-\text{S}-\text{H}_2\text{C}-$) 1.54–1.07 (m, 9H, $-\text{H}_3\text{C}$)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 137.64, 128.38, 128.03, 127.94, 90.52, 70.32, 45.76, 25.69, 25.17, 17.34, 15.84, 15.25

1-benzyloxy-1-ethylthio-2-phenylthio-propane(**BEPP**)

IR (neat) 2942, 1467, 1376, 733, 698 cm^{-1}

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.40–6.83 (m, 10H, aromatic) 4.83–4.30 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{HC}-\text{SEt}$, $-\text{HC}-\text{SPh}$) 2.75–2.25 (q, $J=6.5$ Hz, 2H, $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3$) 1.52–0.95 (m, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$) ppm

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 137.47, 132.28, 128.85, 128.33, 128.00, 127.70, 127.03, 126.88, 88.34, 69.93, 48.62, 25.06, 17.90, 15.25

文献

- 1) K. Griesbaum, *Angew. Chem.*, **9**, 273 (1970).
- 2) The Chemistry of Ketenes, allenes and related compounds (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 3) El-A. I. Heiba, *J. Org. Chem.*, **31**, 776 (1966).
- 4) 横澤 勉, 遠藤 剛 : 高分子, **41**, 83 (1992).
- 5) T. Yokozawa, M. Tanaka, E. Endo, *Chem. Lett.*, **1987**, 1831.
- 6) T. Yokozawa, N. Ito, E. Endo, *Chem. Lett.*, **1988**, 1955.
- 7) Studies in Organic Chemistry 8 ; "Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes" (Ed. L. Brandsma, H. D. Verkruijsse), Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1981.
- 8) G. Pourcelot and P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 3016.
- 9) R. R. Kostikov and A. P. Molchanov, *J. Org. Chem. USSR*, **14**, 355 (1978).
- 10) T. Yu, L. Xu, F. Tao, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4231 (1985).
- 11) The Chemistry of the Thiol Group (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons, London, 1974.
- 12) D. D. Carlson and A. R. Knight, *Can. J. Chem.*, **51**, 1410 (1973)
- 13) 大饗 茂, 有機硫黄化学, 化学同人, 1982

3章 二官能性アルコキシアレン誘導体とジチオール類との重付加

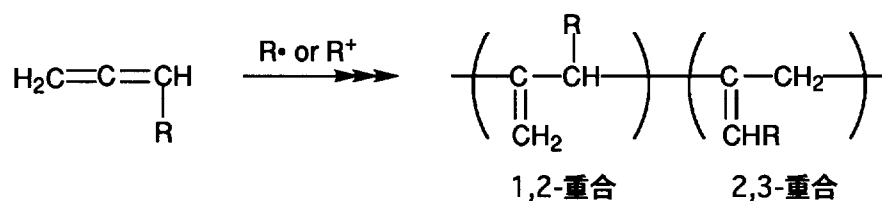
3-1 はじめに

本章では、アルコキシアレン誘導体へのチオール類のラジカル付加反応を利用した反応性ポリマーの合成を目的に、二官能性アルコキシアレン誘導体の合成と、そのジチオール類との重付加について述べる。

ジオレフィンとジチオールとの重付加はMarvelらにより詳細に研究されており¹⁾、例えば、ヘキサメチレンジチオールと非共役ジオレフィンとをラジカル開始剤存在下反応させると容易にポリスルフィドが生成する。また、ジアセチレン誘導体とジチオールとの反応は小林らにより詳細に研究され、ジエチニルベンゼンとジチオールの重付加では共役系高分子が生成することが報告されている²⁾。

一方、アレン誘導体の重合に関するこれまでの研究は、一章で述べたように遠藤、横澤らの研究を除くと遷移金属触媒を用いる配位アニオン重合が中心的であり³⁾、官能基を有するアレン誘導体に関する研究はほとんどない。遠藤、横澤らの研究ではアレン誘導体のラジカル重合⁴⁾、双性イオンを経る重合⁵⁾、カチオン重合⁶⁾などによりアレンの1,2位または2,3位が重合し、主鎖に炭素-炭素二重結合を直結した構造を持つポリマーが得られている(Scheme 3-1-1)。

Scheme 3-1-1



このように、アレン誘導体の二つの炭素-炭素二重結合はそれぞれ重合能を持つため、あらかじめアレンに機能団を導入すれば、ポリマーの構造は二つのユニットからなることになる。しかし、生成ポリマーには重合度と同数の炭素-炭素二重結合が残存するため、そこに機能団を導入することで機能性ポリマーへと変換できると考えられる。このように、アレンは、様々な反応性または機能性ポリマーへの展開が容易で目的に合わせた分子設計

が可能なモノマーである。

しかしながら、このようにして得られるポリマーの保存性は総じて低い。これは、反応性の高い炭素-炭素二重結合（exo methylene型）間の反応によるネットワーク化が起こりやすいためと考えられる。ポリマーの安定性を改善する方法の一つとして二官能性アレン類とジチオール類との重付加がある。すなわち、これまでのアレン類から得られたポリマーとは異なり、この重付加により得られるポリマーは確実に単一のユニットから構成され、主鎖に炭素-炭素二重結合（内部ole fine型）が生成する。さらに、生成した炭素-炭素二重結合の反応性は隣接する官能基により容易にコントロールできると考えられる。

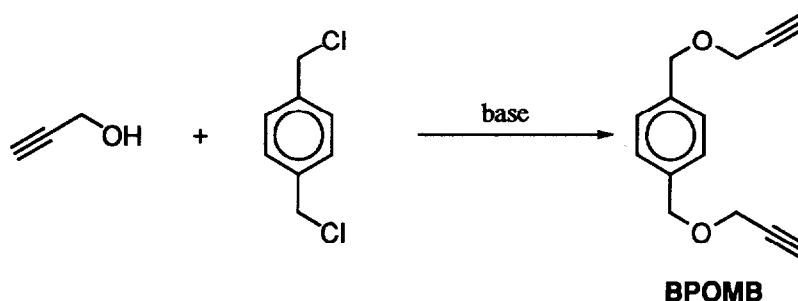
本章では、アレンを原料とする高分子合成の新たな手法として、二官能性アレン誘導体とジチオール類との重付加により炭素-炭素二重結合を主鎖に持つ高分子合成を検討した結果について述べる。

3-2 二官能性アルコキシアレン誘導体の合成

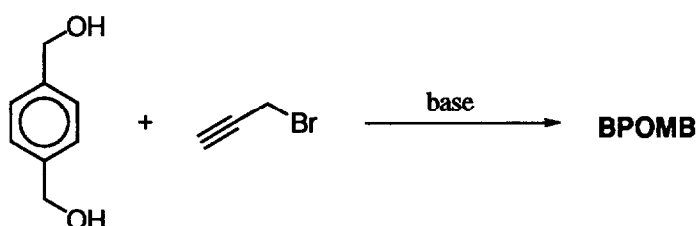
3-2-1 1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(**BAOMB**)の合成

これまで知られている二官能性アレンは、アルキル、アリール基に直接アレニル基を導入したものがほとんどであり、エーテル結合となるアレニルオキシ基を二つ持つ二官能性アルコキシアレン誘導体の合成はない。そこで、二官能性アルコキシアレン誘導体の1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(**BAOMB**)の合成は、単官能性アレンの合成法⁷⁾を参考に検討した。1,4-ビス(プロパルギルオキシメチル)ベンゼン(**BPOMB**)はキシリレンジクロリドまたはキシリレングリコールに対応するプロパルギルアルコールもしくはプロパルギルブロミドを塩基存在下で反応させることにより得た(Scheme 3-2-1, 2, Table 3-2-1)。これを*tert*-ブトキシカリウム(*t*-BuOK)を触媒として異性化させ(Scheme 3-2-3)、カラムクロマトグラフィーによる精製で目的の二官能性アルコキシアレン誘導体**BAOMB**を収率58%で得た(Fig 3-2-1)。

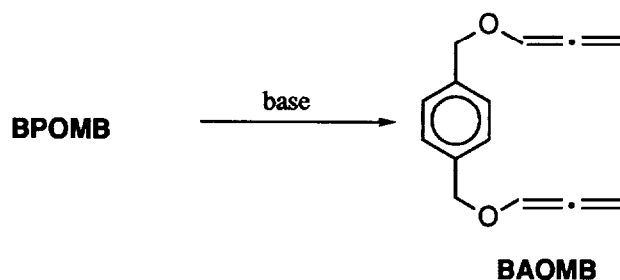
Scheme 3-1-1



Scheme 3-1-2



Scheme 3-1-3

Table 3-2-1. Preparation of **BPOMB**^{a)}

Entry	Alcohol	Halide	Base	Solvent	Temp. ℃	Time h	Yield ^{b)} %
1	Propargyl alcohol	<i>p</i> -Xylylene dichloride	NaOH	H ₂ O	reflux	2	45.0
2	↑	↑	↑	↑	80	5	47.0
3	↑	↑	↑	H ₂ O / Benzene	80	5	59.0
4	↑	↑	KOH	↑	↑	5	32.0 ^{c)}
4	↑	↑	↑	MEK	reflux	12	- d)
5	↑	↑	K ₂ CO ₃	↑	↑	↑	- d)
6	↑	↑	NaOH	DMSO	80	5	38.0 ^{c)}
7	↑	↑	↑	↑	25	12	47.0 ^{c)}
8	<i>p</i> -Xylylene glycol	Propargyl bromide	↑	H ₂ O	80	5	40.0
9	↑	↑	↑	DMSO	25	12	43.0 ^{d)}

a) The etherification was carried out with a catalytic amount of tetrabutylammonium bromide except entries 4, 5, 6, 7 and 9.

b) Isolated yield.

c) Contain as impurities small amounts of isomerized allenyl group.

d) Crude products contained almost starting materials.

Table 3-2-1 より、**BPOMB**ではキシリレンジクロリドとプロパルギルアルコールを用いたときの方が収率よく得られた。また、塩基に水酸化カリウムを用いた場合と、溶媒に

ジメチルスルフォキシドを用いた場合は**BPOMB**の収率は低かった。これは系内でアレンへの異性化が起こり、熱重合などが併発したためと考えられる。塩基性の低い炭酸カルシウムを用いたときは、ほとんど反応は進行しないことがわかった。このことから、**BPOMB**は、キシリレンジクロリドとプロパルギルアルコールを用い、水酸化ナトリウム、水/ベンゼン系で行うことで収率よく合成できることがわかった。

しかしながら、従来法で**BAOMB**を合成すると、途中で**BPOMB**を精製する必要があるために**BAOMB**合成の総収率は最高でも34%と低くなる。さらに、**BPOMB**は熱や光に不安定なことから、蒸留精製の際、爆発などの危険を伴うことがある。そこで、**BPOMB**を単離することなく、one-potでエーテル化と異性化を行ない目的の**BAOMB**を得る方法を検討した。

当量以上の塩基存在下でプロパルギルアルコールとキシリレンジクロリドまたはキシリレングリコールとプロパルギルブロミドを反応させた。塩基として水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび*t*-BuOKを用いて検討した。その結果をTable 3-2-2に示す。

Table 3-2-2. Direct preparation of **BAOMB**^{a)}

Entry	Alcohol	Halide	Base	Solvent	Temp. ℃	Yield ^{b)} %
1	Propargyl alcohol	<i>p</i> -Xylylene dichloride	NaOH	THF	reflux	12.0 ^{c)}
2	↑	↑	KOH	↑	↑	32.0 ^{c)}
3	↑	↑	<i>t</i> -BuOK	↑	↑	62.0
4	↑	↑	↑	<i>t</i> -BuOH	↑	60.5
5	↑	↑	↑	DMSO	80	51.0
6	<i>p</i> -Xylylene glycol	Propargyl bromide	↑	THF	reflux	68.0
7	↑	↑	↑	<i>t</i> -BuOH	↑	62.0

a) Reaction time: 5 h.

b) Isolated yield.

c) Major crude product was **BPOMB**.

このBAOMBのone-pot合成法は、BPOMBを経る合成法と比較して、簡便な操作でも収率良く目的物を与えた。塩基として*t*-BuOKを用いた場合にはアレンへと異性化するが、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムでは異性化はほとんど進行せず、プロパルギルエーテルが主生成物であった。また、反応における溶媒の効果は、THFを用いたとき収率が最も高い。このことは、THFに対する*t*-BuOKの溶解性が最も高く、均一系の反応であること、さらに反応温度が他の溶媒と比較して最も低いことから、熱重合などの副反応が起こりにくいと考えられる。目的のBAOMBの合成は、キシリレングリコールとプロパルギルプロミドとを*t*-BuOKを用いてTHF中で反応を行うことにより好収率で生成することがわかった。

合成したBAOMBの構造は、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IRおよび元素分析により確認した (Fig. 3-2-1, 2)。特に ^{13}C NMRで201.4 ppmにアレンの中心炭素のシグナルが、IRでは 1955 cm^{-1} にC=C=Cの伸縮振動に基づく特性吸収がそれぞれ観察された。

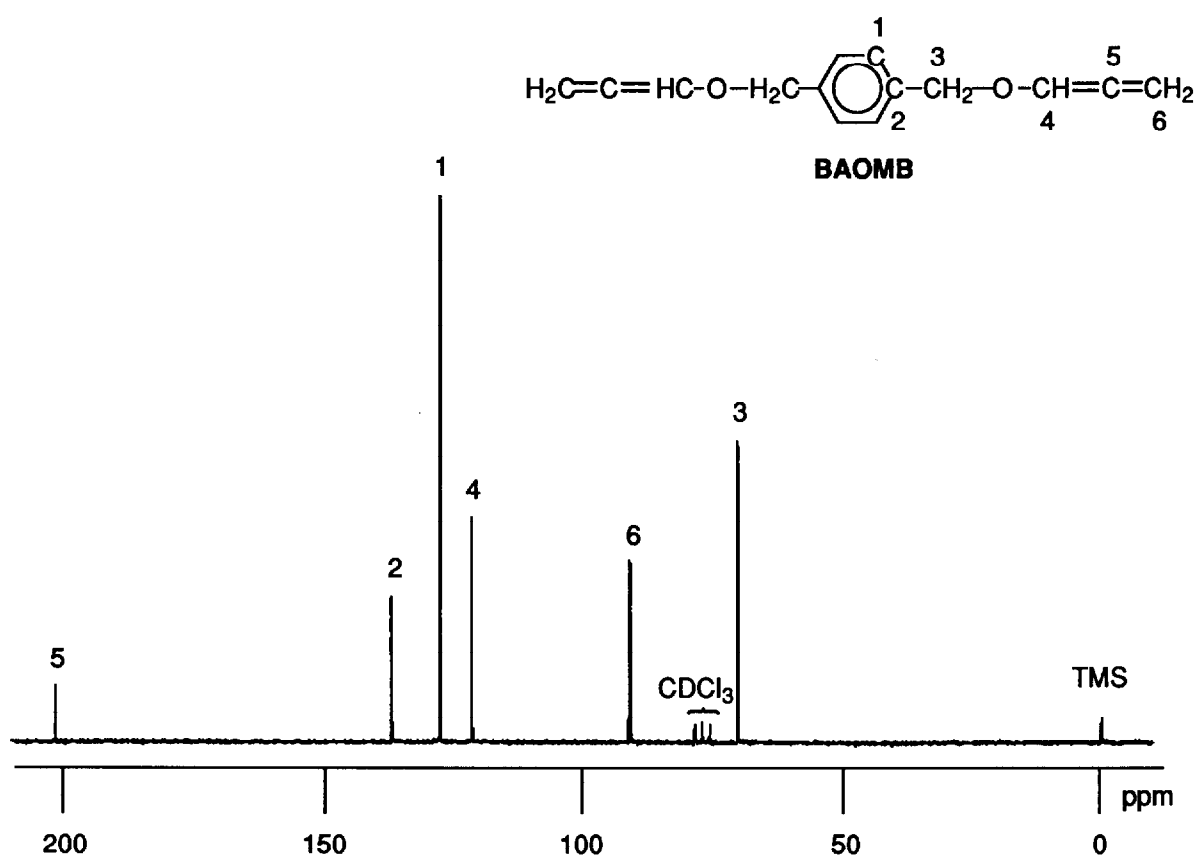


Fig. 3-2-1 ^{13}C NMR spectrum (CDCl₃) of BAOMB

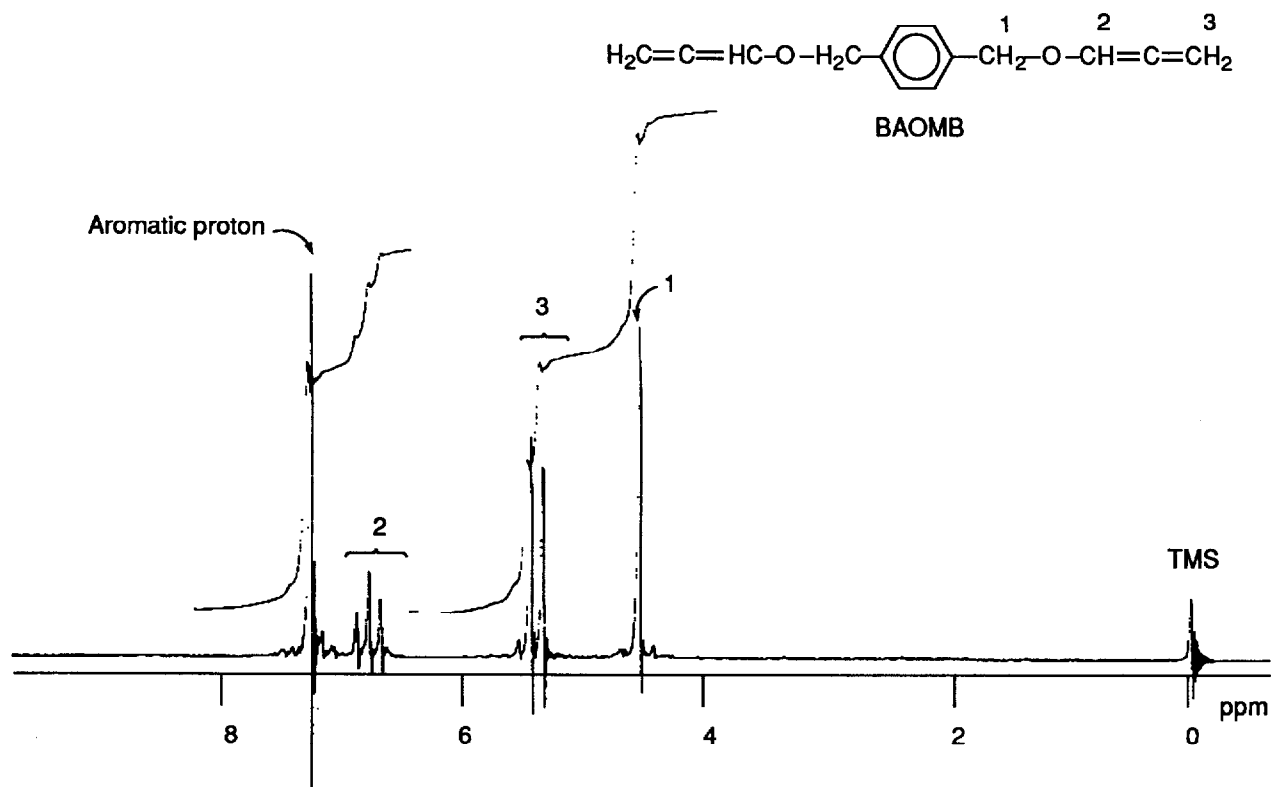


Fig. 3-2-2 60-MHz ^1H NMR spectrum (CCl_4) of BAOMB

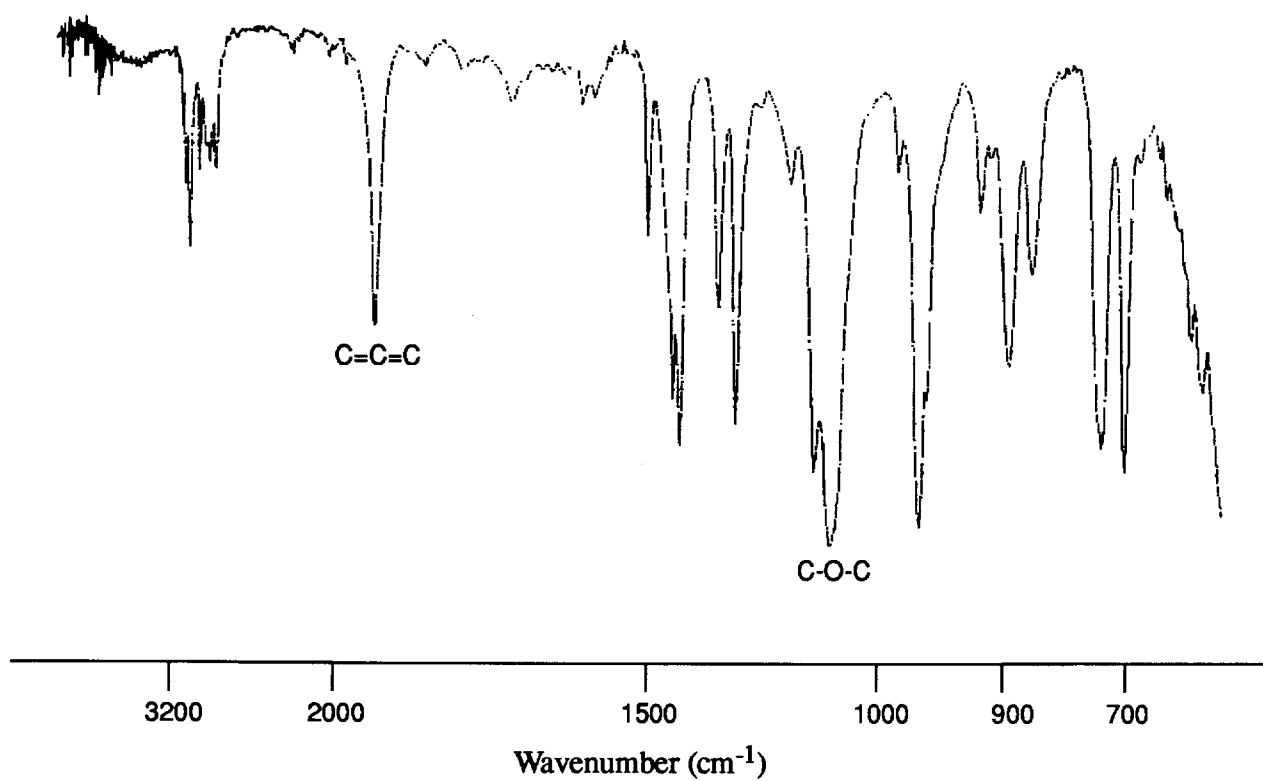


Fig. 3-2-3 IR spectrum (neat) of BAOMB

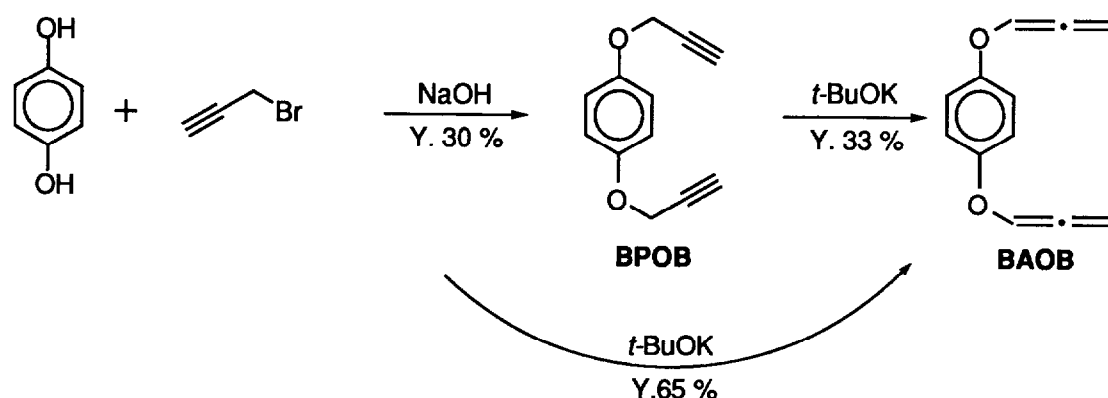
3-2-2 1,4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(BAOB)の合成

1,4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(BAOB)の合成を従来からのアレン合成法もしくは、前述したone-pot合成法によりヒドロキノンとプロパルギルブロミドを用いて行った(Scheme 3-2-5)。その結果、いずれの方法でも目的のBAOBが得られた。生成物の構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IRおよび元素分析により確認した(Fig. 3-2-3, 3-2-4)。

従来法ではヒドロキノンとプロパルギルブロミドを水酸化ナトリウム存在下反応させて、1,4-ビス(プロパルギルオキシ)ベンゼン(BPOB)を得たのち、 $t\text{-BuOK}$ を用いて異性化させることでBAOBを与えるが、この方法では総収率が10%程度と低かった。これは、ヒドロキノンがアルカリ性溶液中では容易に酸化を受け⁸⁾キノンになったためと考えられる。また、前述のようにBPOBを蒸留精製するプロセスを含むことから収率が低下したものと考えられる。そこで、前述のone-pot合成法で行った結果、溶媒にTHFを用いたときは収率65%で、 $t\text{-BuOH}$ を用いたときは収率60%でそれぞれBAOBが得られた。このように、one-pot合成法はアルカリ性溶液下で不安定な原料において、収率の向上が顕著に現れることを見いだした。

尚、この反応は爆発的に進行することがあるので、反応の進行を確かめながら反応剤を徐々に添加していく必要がある。

Scheme 3-2-5



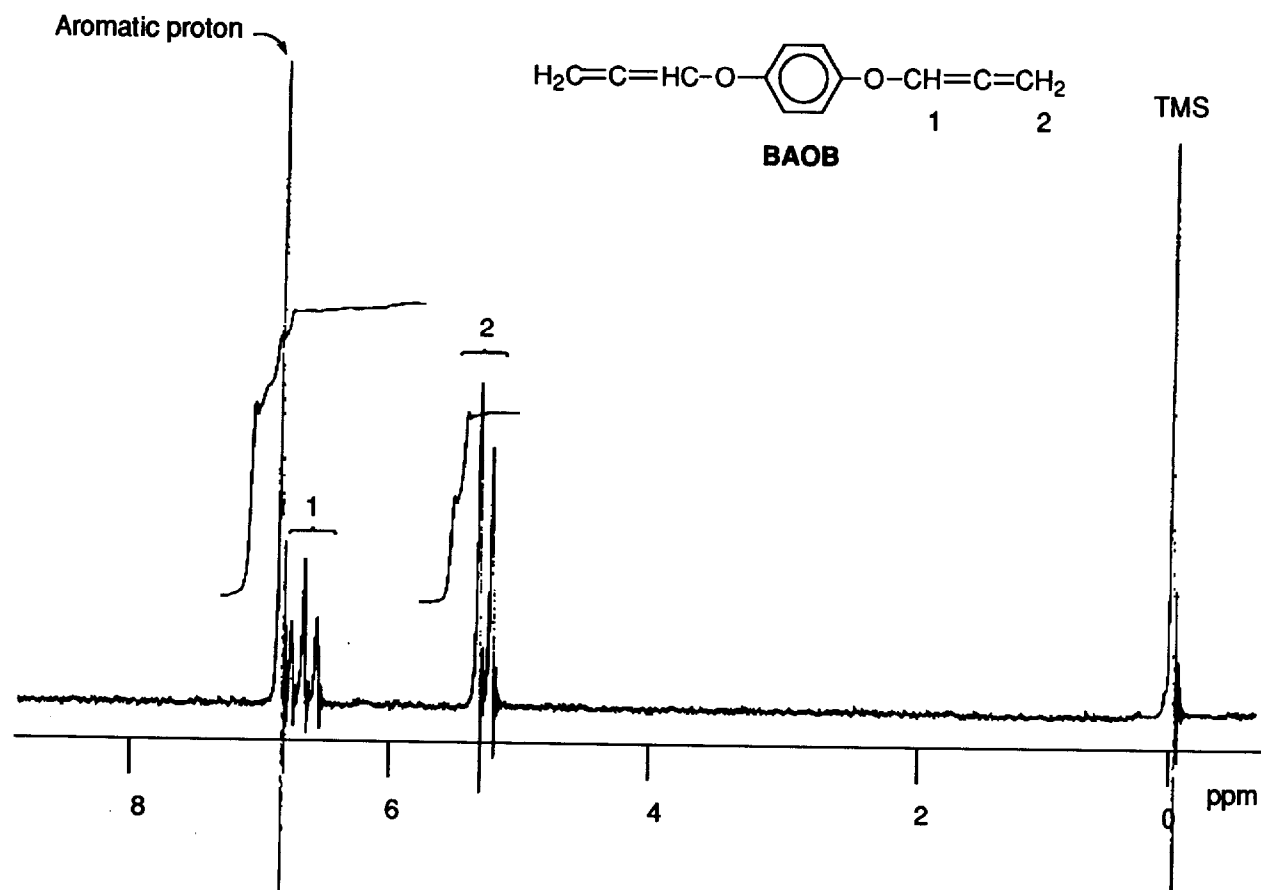


Fig. 3-2-4 60-MHz ^1H NMR spectrum (CCl_4) of BAOB.

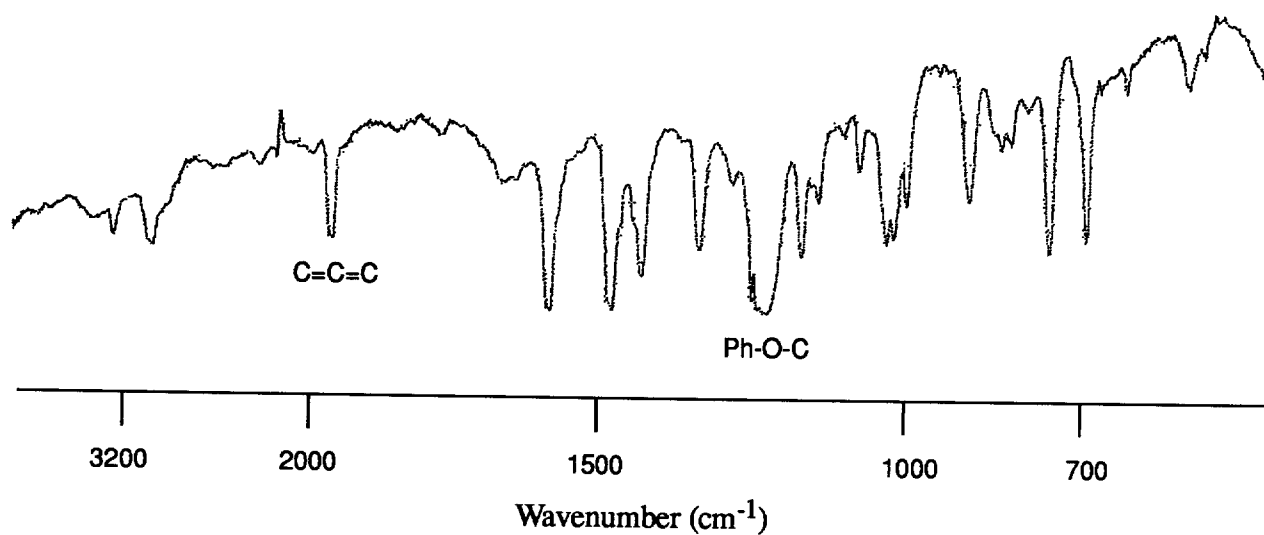
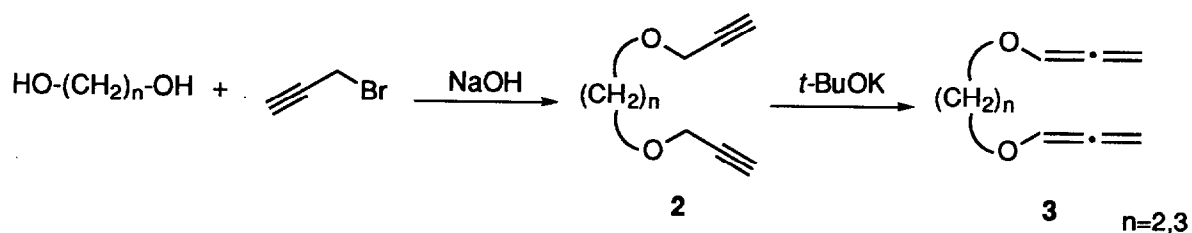


Fig. 3-2-5 IR spectrum (neat) of BAOB.

3-2-3 1,2-ジアレニルオキシエタン(DAOE)、1,3-ジアレニルオキシプロパン(DAOP)の合成

1,2-ジアレニルオキシエタン(DAOE)または1,3-ジアレニルオキシプロパン(DAOP)は単官能性アレンの合成法⁷⁾を参考に、プロパルギルブロミドと1,2-エチレングリコールもしくは1,3-プロパンジオールから合成した(Scheme 3-2-6)。塩基存在下、ジオールとプロパルギルブロミドを反応させることで対応するジプロパルギルエーテル体(2)を得た後、触媒量の t -BuOKで処理し目的の二官能性アルコキシアレン誘導体(3)を得た。

Scheme 3-2-6



合成した1,2-ジアレニルオキシエタン (DAOE)、1,3-ジアレニルオキシプロパン (DAOP)の構造は、¹H NMR、IRおよび元素分析により確認した。例としてDAOEの¹H NMRおよびIRスペクトルをFig. 3-2-5, およびFig. 3-2-6に示す。

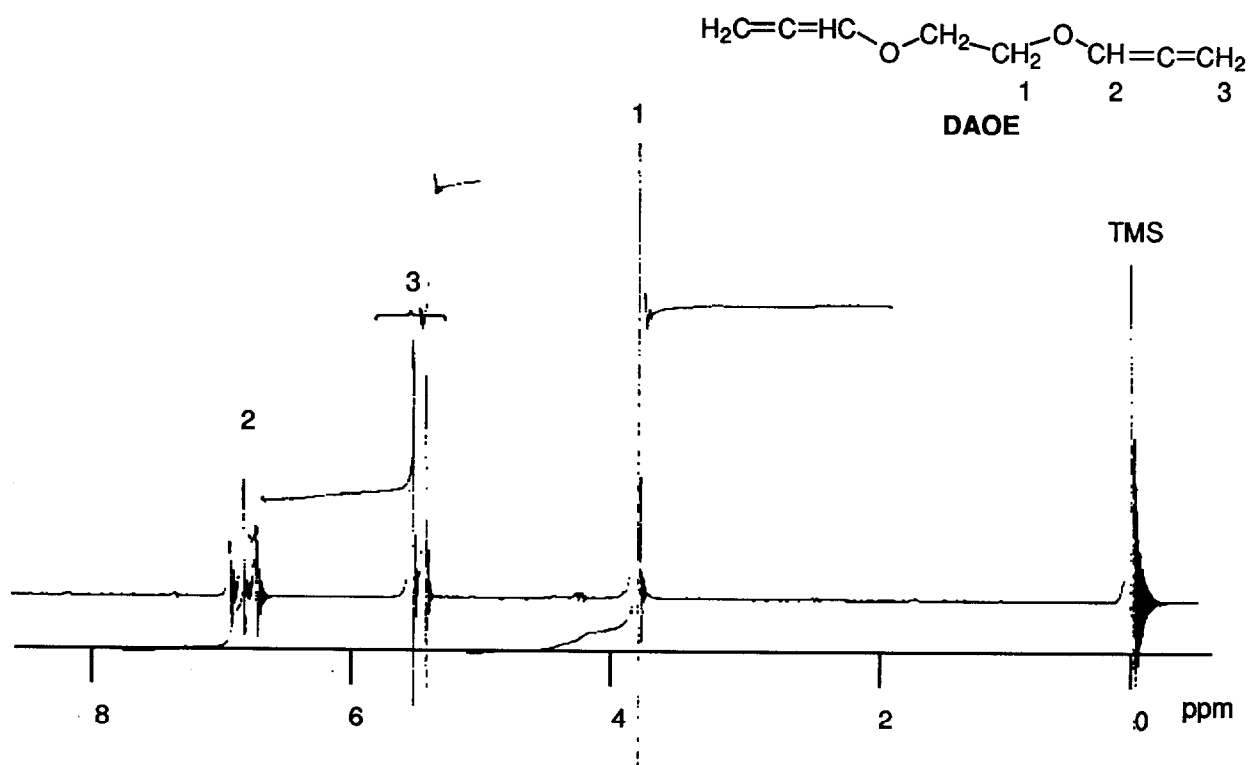


Fig. 3-2-5 60-MHz ^1H NMR spectrum (CCl_4) of DAOE

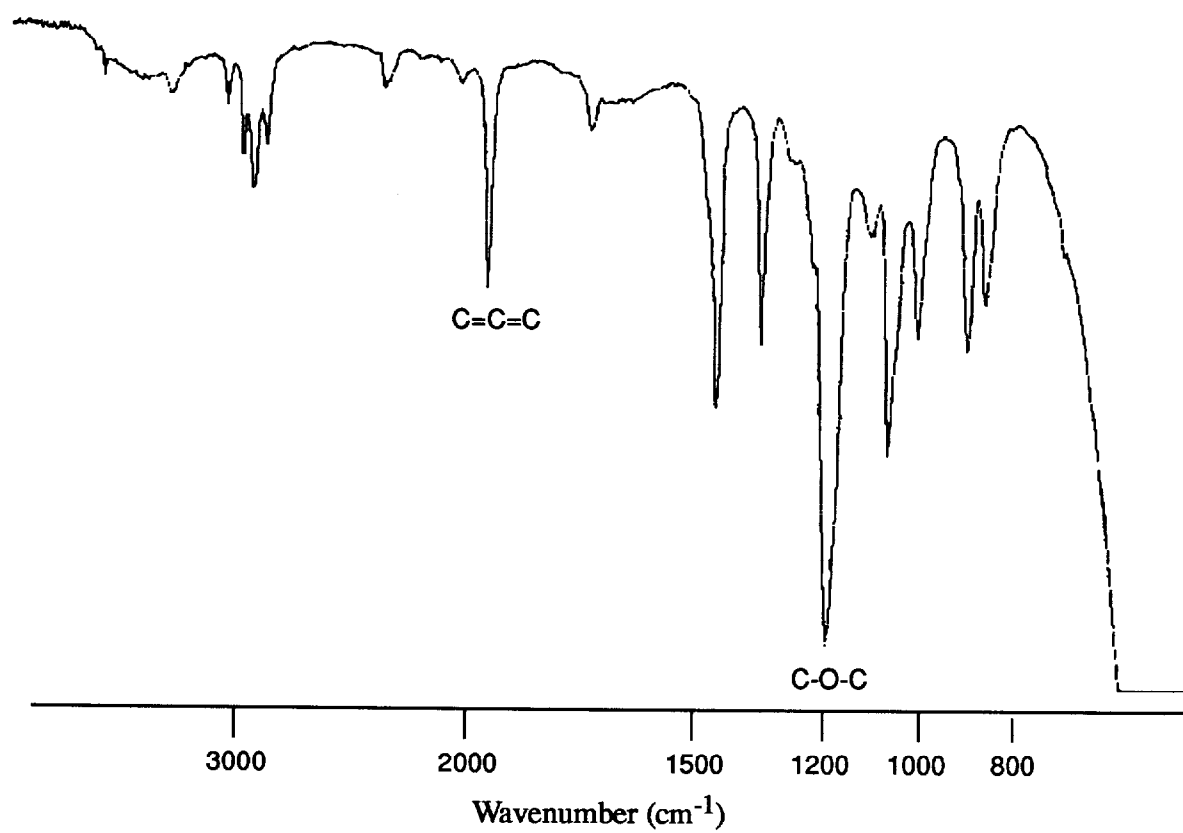
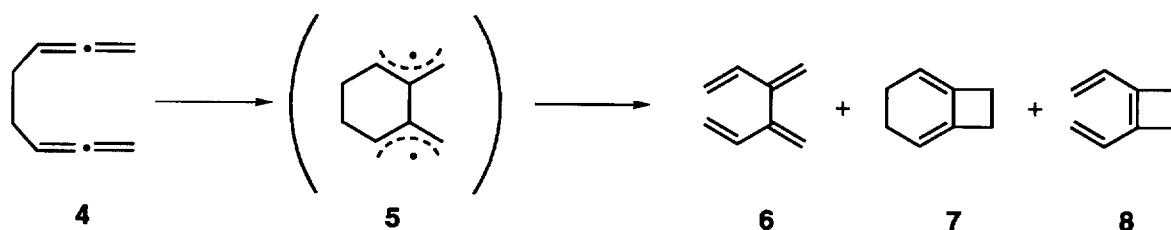


Fig. 3-2-6 IR spectrum (neat) of DAOE

Erkerらは、1, 2, 6, 7-オクタテトラエン(4)を加熱すると、ビラジカル(5)を経て6、7および8の生成物を与えると報告している(Scheme 3-2-7)。

Scheme 3-2-7



そこで類似構造を持つDAOEの場合においても2から3への異性化反応を90℃で行った時に、3の他に環状化合物(10)が生成することを ^1H NMR, ^{13}C NMR によって確認した(Fig. 3-2-7)。10の生成率は3時間で12%、8時間で64%と反応時間に比例して増大することから、同様のビラジカル中間体(9)を経て、10が生成したと考えられる(Scheme 3-2-8)。10の生成を抑制するために低温(5℃)で異性化反応を行ったところ、ほぼ完全に抑制することができた(72時間/0.3%)。

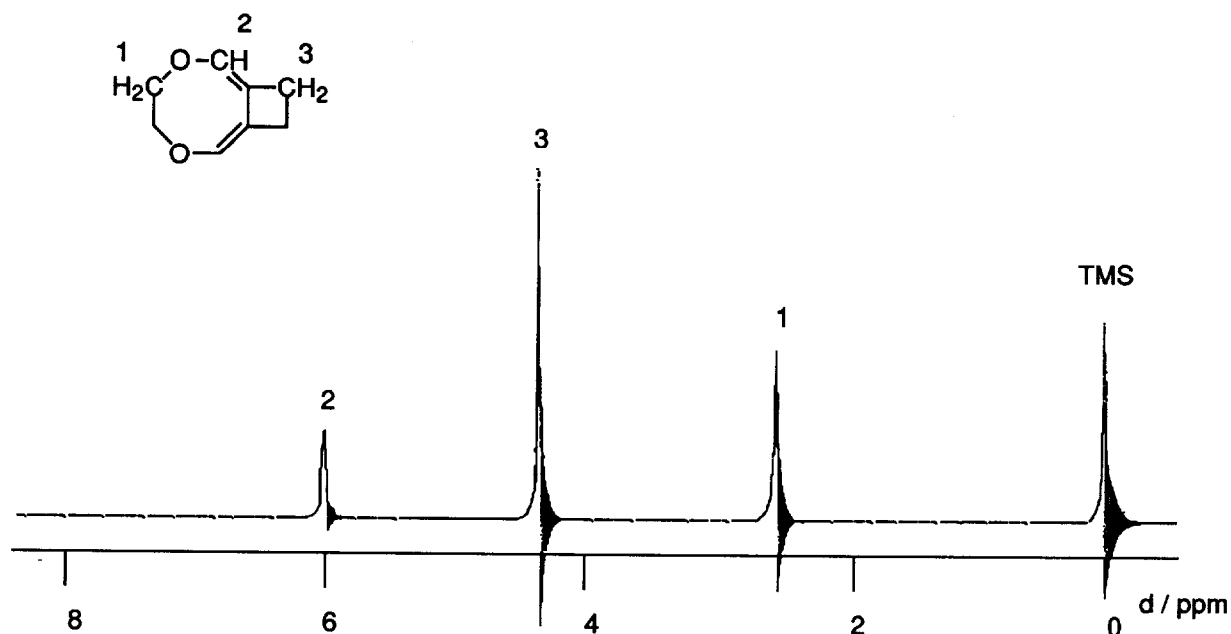
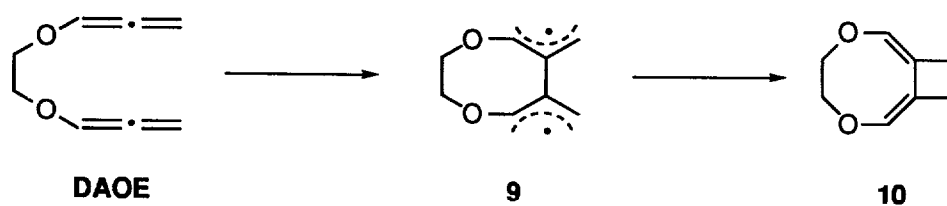


Fig. 3-2-7 60-MHz ^1H NMR spectrum (CCl_4) of 10

Scheme 3-2-8

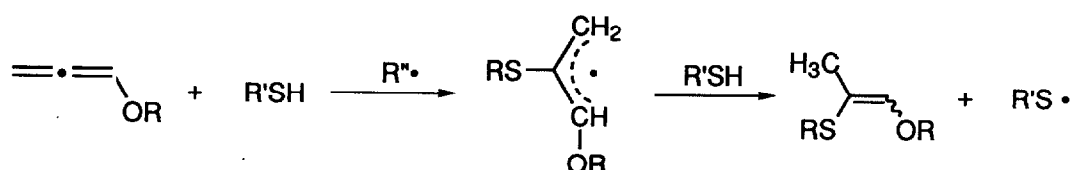


このように、芳香環を含まない二官能性アルコキシアレンは熱反応により副生成物として環化物を副生するため、熱ラジカル重付加においてもその抑制が難しく、この条件でモノマー**DAOE**として用いることはできないと考えられる。

3-3 ベンジルオキシアレン(**BnOA**)または**BAOMB**を用いるジチオール類またはチオール類とのモデル反応

チオールのアルコキシアレンへの付加反応をラジカル開始剤存在下、60℃で行うと、チールラジカルのアレンの中心炭素への攻撃のみが起こり、1-アルコキシ-2-フェニルチオ-1-プロペンのみが得られる (Scheme 3-3-1) ことはすでに2章で述べた。

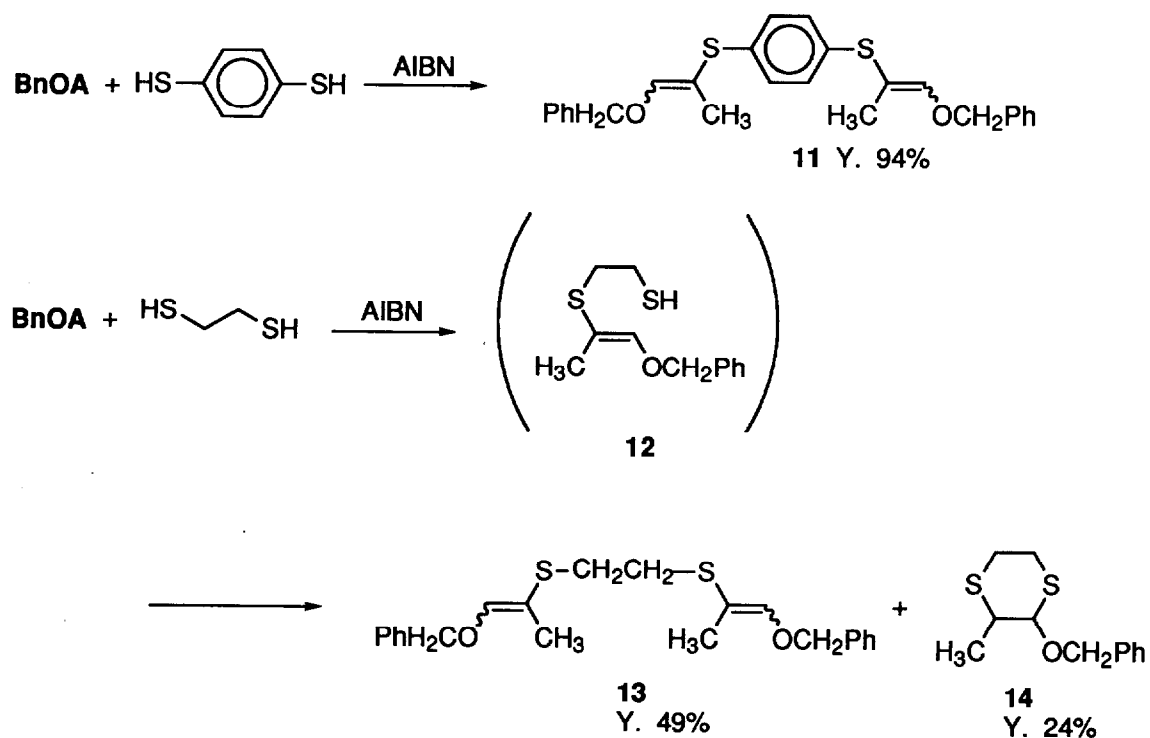
Scheme 3-3-1



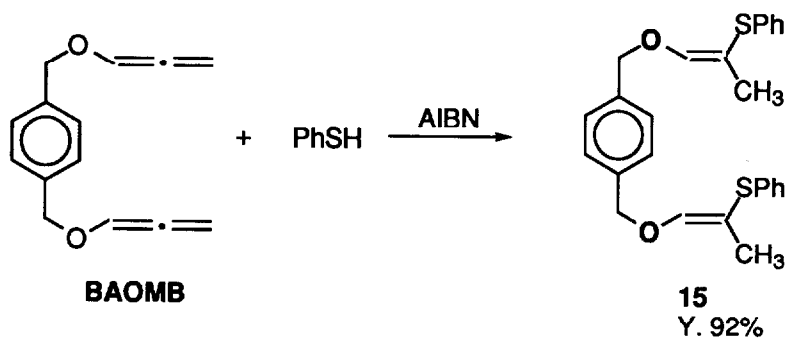
二官能性アレンとジチオールとのラジカル重付加でも同様に進行することを確認するためモデル反応としてベンジルオキシアレン(**BnOA**)とジチオール類との反応を検討した。ジチオール類として1,4-ベンゼンジチオール(**BDT**)をAIBN存在下60℃で反応させたところ、目的物の2:1付加体(**11**)が定量的に生成した。しかし、同条件下で1,2-エタンジチオールを反応させると2:1付加体(**13**)収率49%で得られ、ジチアン環を有する1:1付加体(**14**)が収率24%で得られた(Scheme 3-3-2)。さらに過剰量の1,2-エタンジチオールを用いた場合では、定量的に**14**が生成した。この結果を前章の結果より推察すると、**12**の他方のチオール基が分子内で付加・環化することによって**14**が生成したものと考えらる。これら生成物の構造は、¹H NMR、¹³C NMRおよびIRにより確認した。例として、**14**のNMRスペクトルをFig. 3-2-8, 3-2-9に示す。

また、単官能性チオールと二官能性アレンとの反応について検討した。**BAOMB**と2当量のチオフェノール(**PhSH**)との反応を同様の条件下行ったところ、1:2付加物(**15**)が収率96%で得られた(Scheme 3-3-3)。**15**の構造は¹H NMRおよびIRにより確認した。

Scheme 3-3-2



Scheme 3-3-3



以上の結果から、アレンとチオールとのラジカル付加反応は芳香族チオールを用いれば二官能性であっても効率よく進行することがわかり、二官能性アレン類とジチオールとのラジカル重付加でも、対応するポリマーが収率よく得られると予想される。

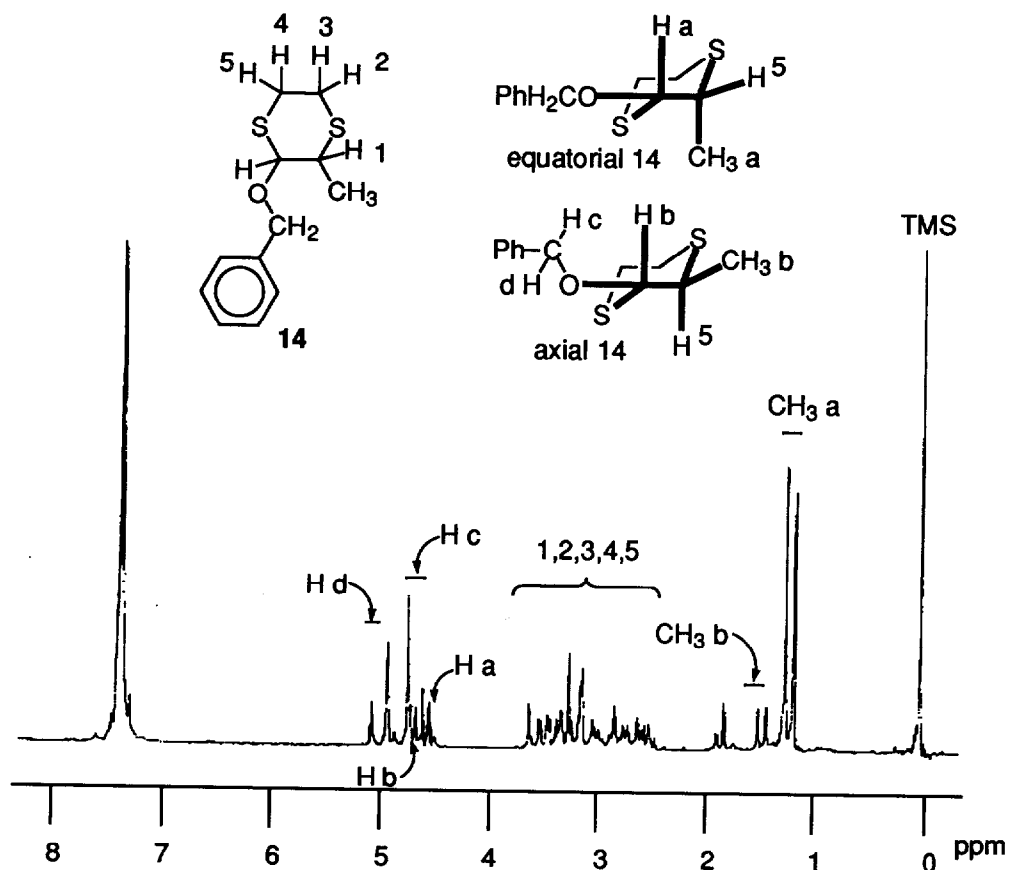


Fig. 3-2-8 90 Mz ^1H NMR spectrum (CDCl₃) of **14**

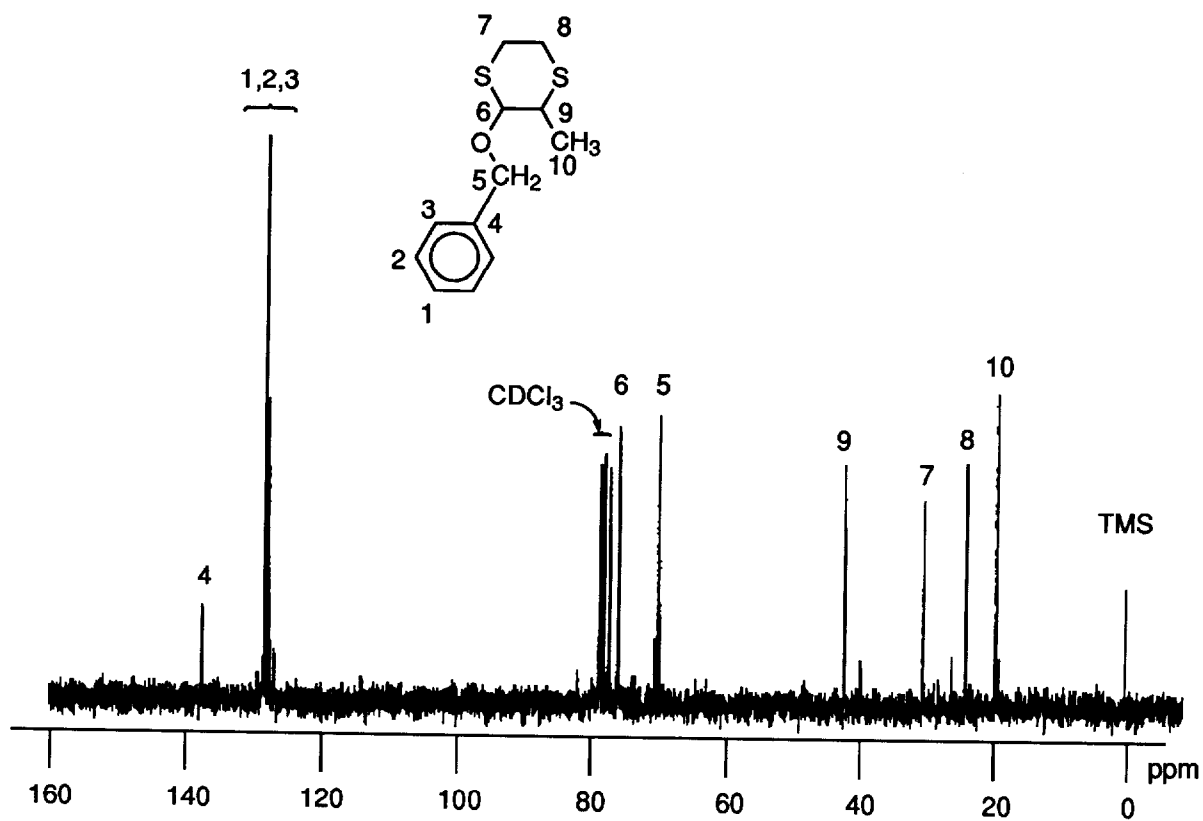


Fig. 3-2-9 90 Mz ^1H NMR spectrum (CDCl₃) of **14**

3-4 二官能性アルコキシアレン誘導体とジチオール類との重付加

3-4-1 1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(BAOMB)とジチオール類との重付加

芳香族ジチオールとして1,4-ベンゼンジチオール(BDT)、ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド(MPS)を用いてBAOMBとの重付加をベンゼン中AIBN存在下60℃で行った結果、可溶性ポリマーが得られた(Scheme 3-4-1)。重合時間とジチオールの種類を変えて重付加を行った結果をTable 3-4-1に示す。Tableより、重合は時間に関係なく収率は定量的であり時間とともに分子量は増大したことから、通常の重付加が効率よく進行したと考えられる。

Scheme 3-4-1

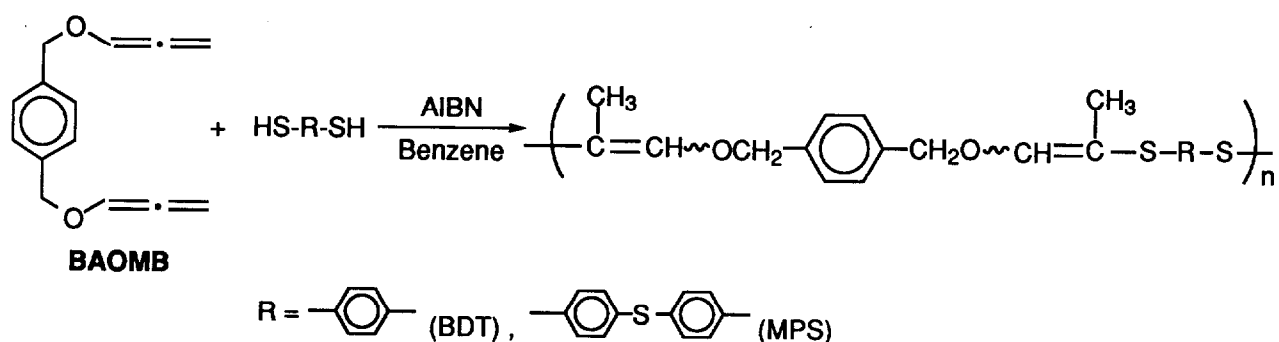


Table 3-4-1 Radical Polyaddition of Dithiols to 1,4-Bis(allyloxymethyl)benzene^{a)}

Entry	Dithiol	Time h	Yield %	$\overline{M}_n^b)$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n^b)$	<i>E/Z</i> ^{c)}
1	BDT	3	95	2700	4.97	48/52
2	↑	6	98	5500	3.53	27/73
3	↑	12	90	6000	3.99	14/86
4	↑	24	95	8000	2.85	12/88
5	↑	48	96	9600	2.75	12/88
6	MPS	3	92	3800	4.29	47/53
7	↑	6	98	4000	2.93	39/61
8	↑	12	92	5900	3.41	35/65
9	↑	24	88	9600	3.67	14/86
10	↑	48	97	11500	-	12/88
11 ^{d)}	BDT	2	97	36700	-	13/87
12 ^{e)}	↑	↑	98	47900	-	12/88

a) The polyadditions were carried out at 60 °C with AIBN(3.0 mol%) in benzene.

b) Estimated by gel permeation chromatography(GPC) based on PSt standards.

c) Determined by ¹H NMR

d) Concentration of initiator (AIBN) was 10 mol%.

e) Concentration of initiator (AIBN) was 15 mol%.

得られたポリマーは白色～淡黄色で、構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IRおよび元素分析により目的ポリマーであると確認した。例としてBAOMBとBDTとから得られたポリマーの ^1H NMRとIRスペクトルをFig. 3-4-1、Fig. 3-4-2に示す。得られたポリマーには*E*、*Z*両構造を有することが ^1H NMRから確認できる。すなわち、6.71–6.48 ppmと6.21–6.07 ppmに *Z* 構造と*E* 構造のビニルプロトンのシグナルが観測でき、2.18–1.83 ppmと1.70–1.53 ppmに *Z* 構造と*E* 構造のメチルプロトンのシグナルが観測できる。また、IRよりアレンの吸収スペクトル(1955 cm^{-1})が消失し、 1640 cm^{-1} にC=C結合の吸収が観測できる。これらのスペクトルはモデル化合物のスペクトルとほぼ一致することからも、重付加が進行したと考えられる。

生成したポリマーはクロロホルム、ベンゼン、テトラヒドロフラン(THF)などの汎用溶媒に可溶である。このように脂肪族ジチオールを用いた場合と異なり可溶性ポリマーが生成したのは、2章で述べたように、芳香族チイルラジカルは生成したポリマー内の二重結合へ付加しても脱離の方が早く起り、架橋反応等の副反応が起こらなかったためと考えられる。

また、Table 中 entry 11, 12 のようにAIBNの濃度を上げることにより、短時間で高分子量のポリマーが得られることがわかった。反応は開始15分で攪拌不能になることから、分子量は開始直後に急増し、分子量分布も広がったと考えられる。このことから、二官能性アルコキシアレンとジチオールとの重付加は、一般のラジカル重付加と同様に開始剤濃度に依存して重合速度が大きくなることがわかった。

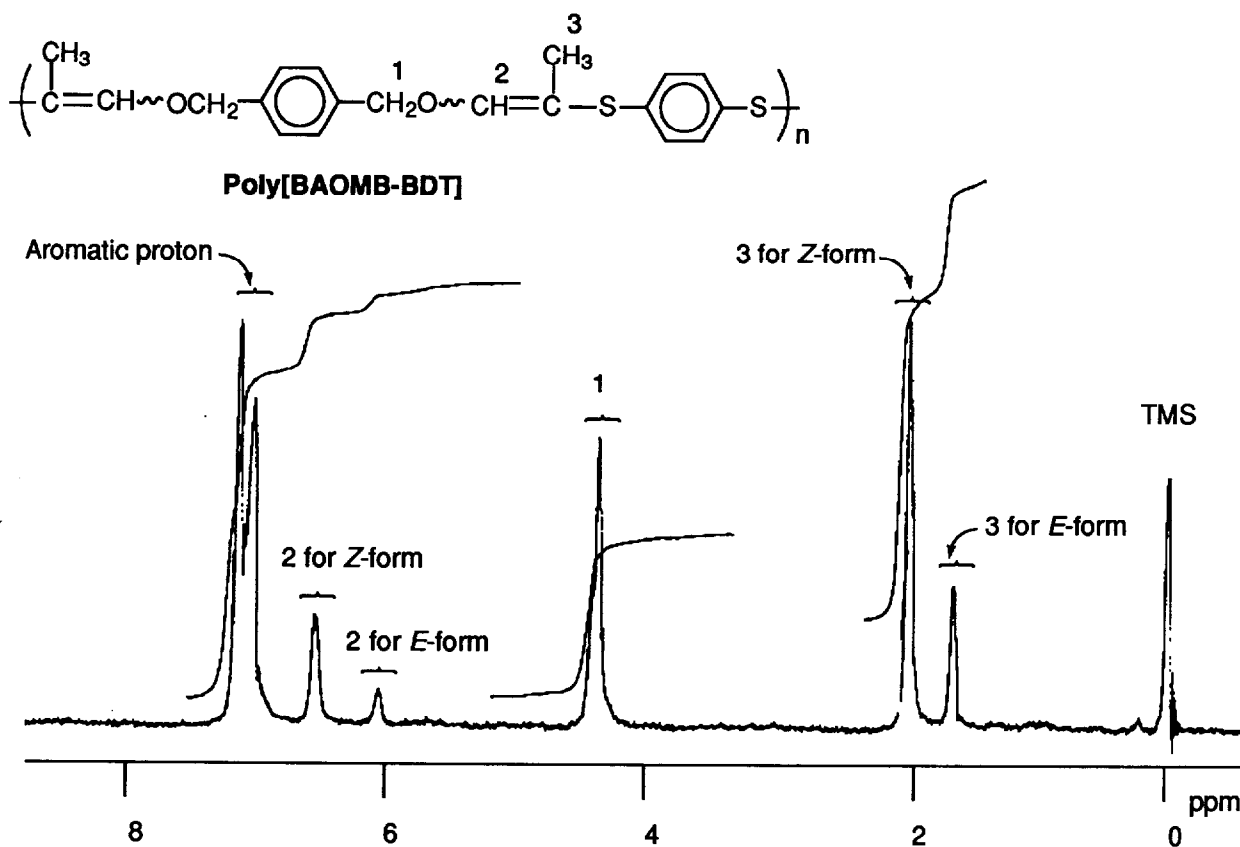


Fig. 3-4-1 60 MHz ^1H NMR spectrum (CDCl_3) of **polyBAOMB-BDT**

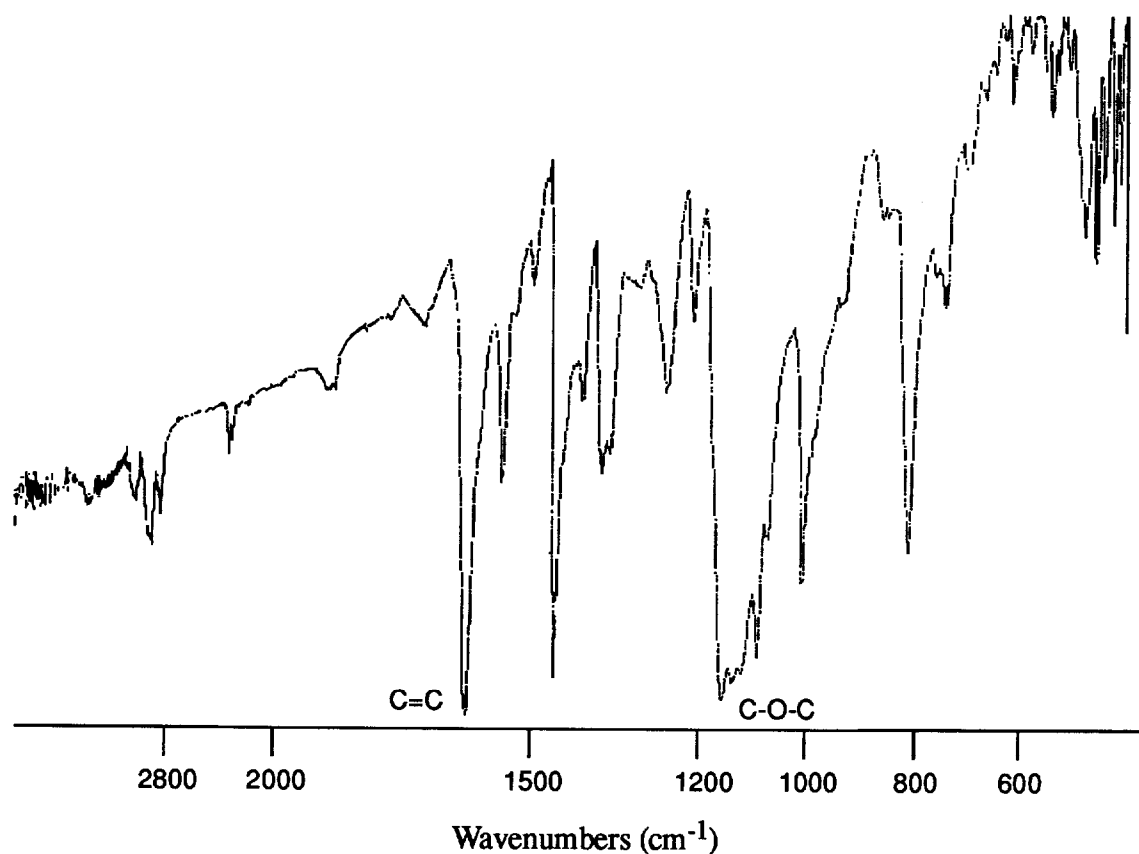


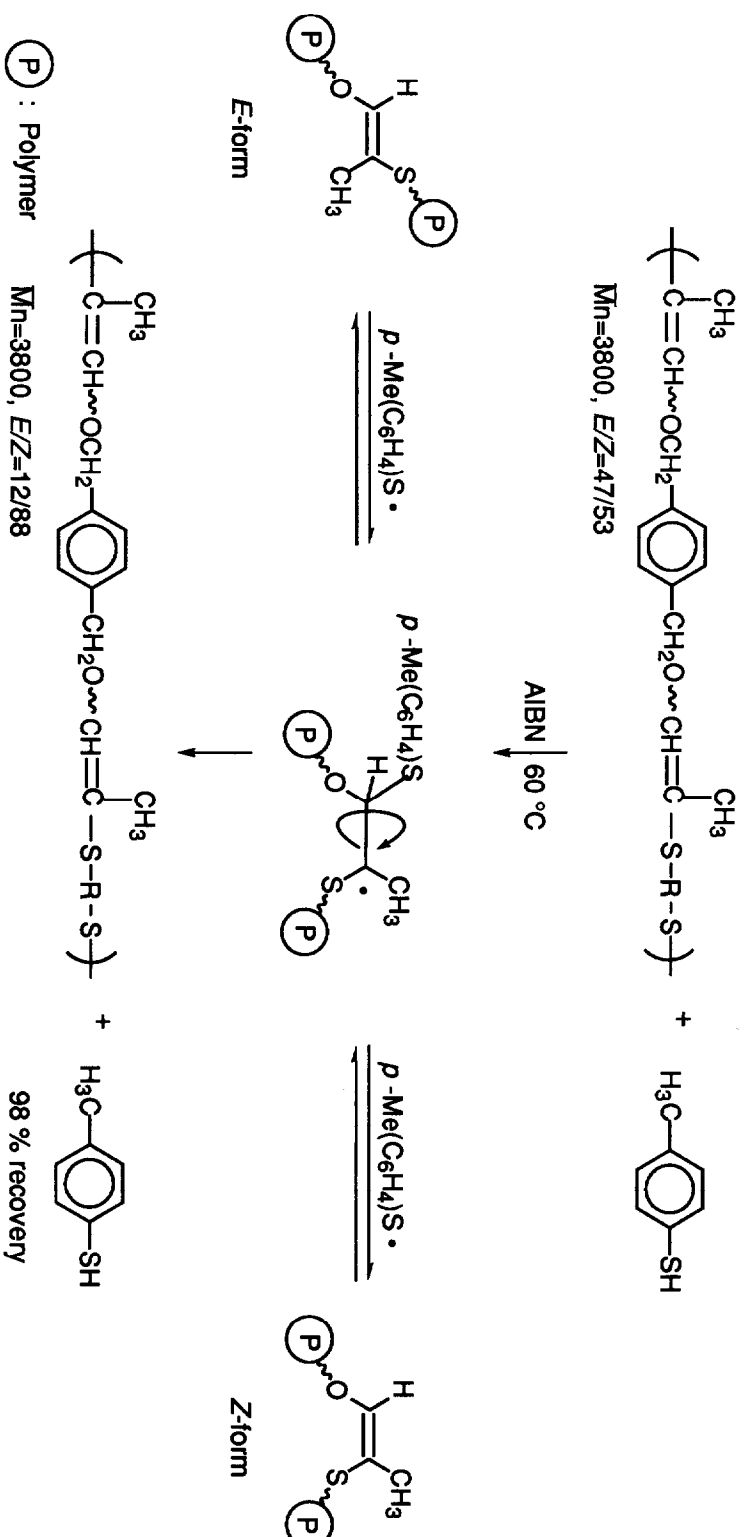
Fig. 3-4-2 IR spectrum (KBr) of **polyBAOMB-BDT**.

3-4-2 生成ポリマーの立体構造の考察

生成するポリマー主鎖中の炭素-炭素二重結合は E 、 Z 両構造を有し、その立体構造について ^1H NMRにより検討した結果、反応時間とともに Z 構造の割合が多くなることがわかった。すなわち、 E 構造のビニルプロトンのシグナル6.21-6.07 ppmとメチルプロトンのシグナル1.70-1.53 ppmの積分値が減少し、これに対して Z 構造のそれぞれのシグナルの積分値は増加する。この結果は低分子反応の結果とも一致することから、2章で述べたチイルラジカルが介在する異性化反応がポリマー内でも進行していると考えられる。

そこで、この E - Z 異性化が主鎖切断を伴わずチイルラジカルの付加・脱離によってに進行することを確かめるために、 p -トルエンチオールとポリマー (Entry 6 in Table 3-4-1: $\text{Mn}=3800$, $E/Z=47/53$) の反応を重付加と同じ条件で行った。6時間の反応の結果、 $E/Z = 12/88$ へと変化し異性化が進行していることがわかった。(Scheme 3-4-2)。また、分子量に変化はなく($\text{Mn}=3800$)、さらに p -トルエンチオールの付加物が得られなかったことから、異性化反応は主鎖切断を伴うことなく進行することがわかった。

Scheme 3-4-2 *E-Z* Isomerization Mechanism

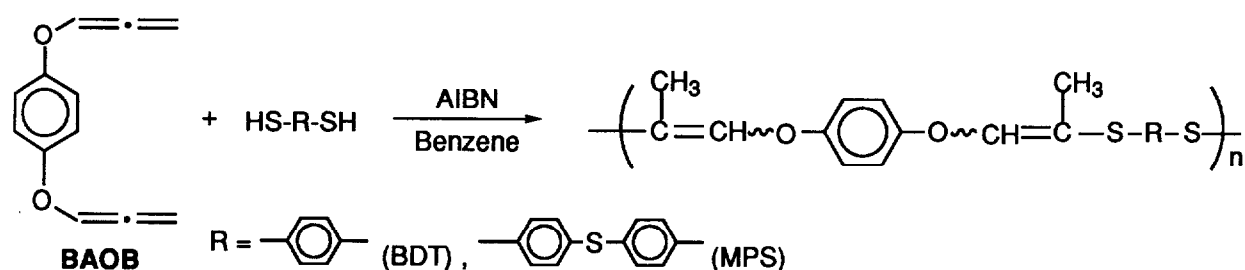


3-4-3 1,4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(BAOB)とジチオール類との重付加

ベンゼン環にアレニルオキシ基が直結した1,4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(BAOB)と芳香族ジチオールとの重付加が、前述のBAOMBと芳香族ジチオールとの重付加のごとく重合が進行するならば、BAOBを用いることで、得られるポリマーの炭素-炭素二重結合は電子密度が減少し、ポリマーの反応性をコントロールできると考えられる。さらに、得られるポリマーは共役系ポリマーとしても期待できる。

BAOBと芳香族ジチオールとしてBDTまたはMPSとの重付加をベンゼン中AIBN存在下60℃で行ったところ淡黄色の可溶性ポリマーが得られた(Scheme 3-4-3)。反応時間を変えて検討した結果をTable 3-4-2に示す。

Scheme 3-4-3



得られたポリマーは ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IRおよび元素分析の結果から目的の重付加ポリマーであることを確認した。例として、BAOBとMPSとから得られたポリマーの ^1H NMRとIRスペクトルをFig. 3-4-3, Fig. 3-4-4に示す。

BAOMBの場合と同様に、この反応でも分子量は時間とともに増大し、収率が時間に関係なく一定であったことから重付加は効率よく進行していると考えられる。生成したポリマーはクロロホルム、ベンゼン、テトラヒドロフラン(THF)などの汎用溶媒に可溶であった。溶解性はBAOMBから得られたポリマーに比べて低かった。これは、ポリマーの構造上、酸素原子を挟むものの直接固いベンゼン環に結合したアレンを用いたためと考えられる。

Table 3-4-2 Radical Polyaddition of Dithiols to 1,4-Bis(allyloxy)benzene^{a)}

Entry	Dithiol	Time h	Yield ^{b)} %	$\overline{M}_n^c)$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n^c)$	<i>E/Z</i> ^{d)}
1	BDT	3	94	1500	2.08	39/61
2	↑	6	93	2600	2.11	24/76
3	↑	12	95	3800	3.89	19/81
4	↑	24	95	3400	2.96	15/85
5	↑	48	97	8200	2.91	12/88
6	MPS	3	89	2500	2.20	38/62
7	↑	6	94	3800	2.63	25/75
8	↑	12	96	5400	3.21	27/73
9	↑	24	95	8100	3.05	12/88
10	↑	48	94	9900	3.62	11/89

a) The polyadditions were carried out at 60 °C in the presence of AIBN(3.0 mol%) in benzene.

b) Insoluble part in *n*-hexane.

c) Number-average molecular weight was estimated by gel permeation chromatography(GPC) based on PSt standard.

d) *E/Z* ratio was determined by ¹H NMR.

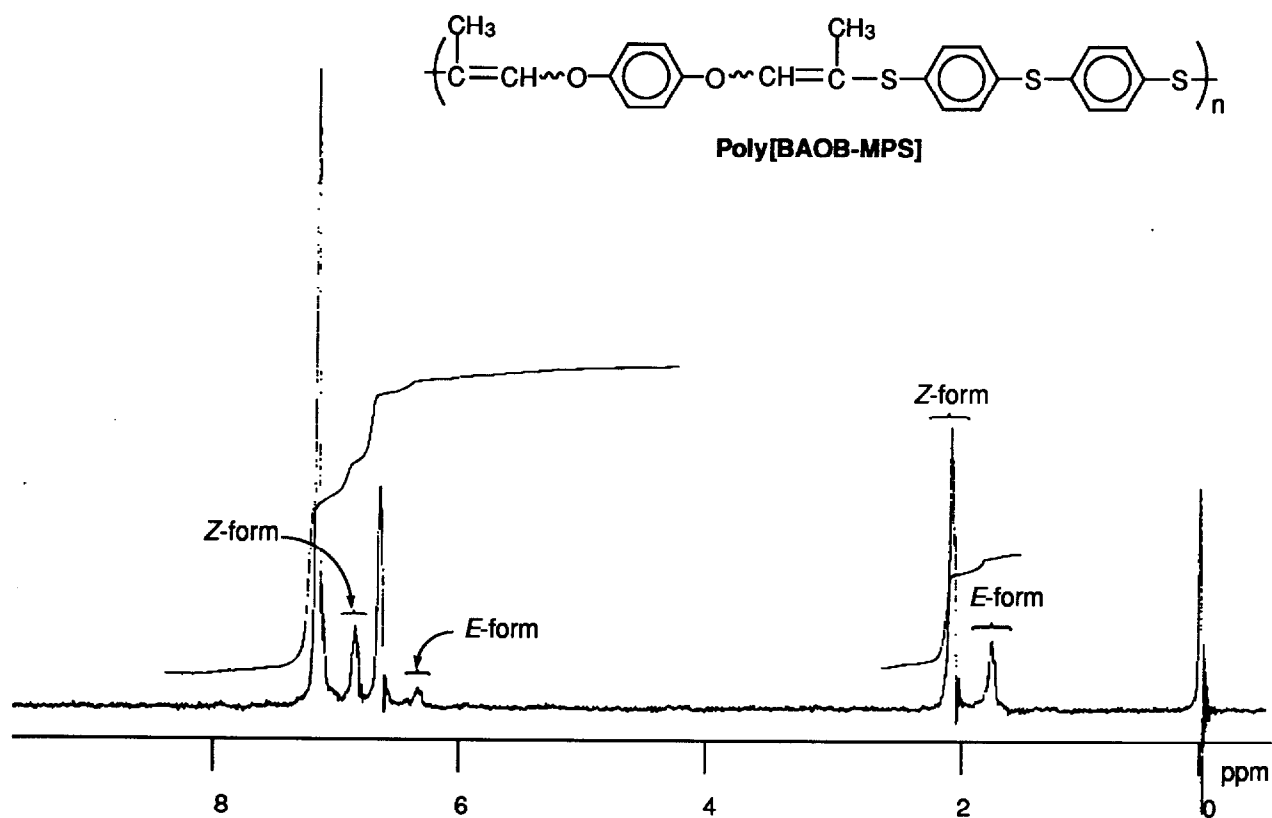


Fig. 3-4-4 60-MHz ^1H NMR spectrum (C_6D_6) of Poly[BAOB-MPS]

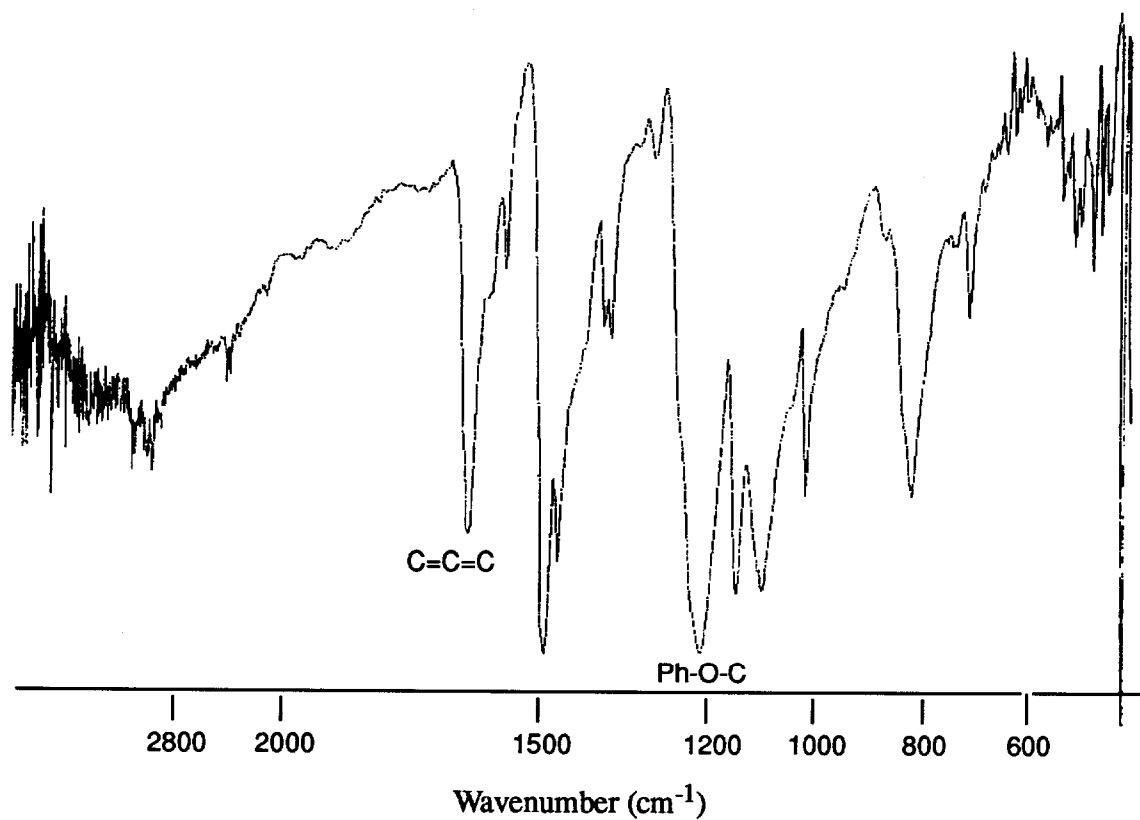
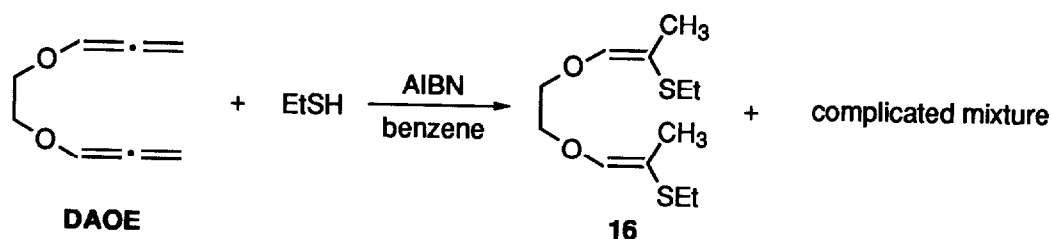


Fig. 3-4-4 IR spectrum (KBr) of Poly[BAOB-MPS]

3-4-4 1,2-ジアレニルオキシエタン(DAOE)とジチオールとの重付加

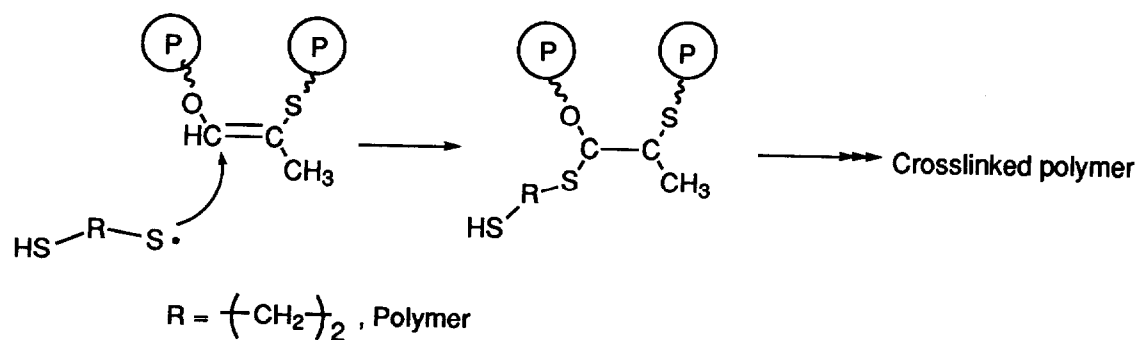
モデル反応として、1,2-ジアレニルオキシエタン(DAOE)とエタンチオールとの反応をAIBN存在下、ベンゼン中、60℃で48時間行った(Scheme 3-4-3)。その結果、目的とした1:2付加物(**16**)を収率52%で得た。しかしながら、反応は複雑でガラス表面に不溶物が付着し、構造不明な生成物も得られた。

Scheme 3-4-3



確認のため最初に1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオールなどの脂肪族ジチオールとBAOMBとの重付加を行った。脂肪族チオールはアレンと2:1付加物も生成することから、単純な反応でないことが予想されたが、実際、複雑な構造を持つ一部不溶化したポリマーが得られた。これは、ジチオールまたはポリマー末端チオールが架橋剤として生成ポリマーの炭素-炭素二重結合へ付加し不溶化したもの(Scheme 3-4-4)、末端チオールの環化反応、アレンの重合などによると考えられる。また、芳香族ジチオールとの重付加では、同様に不溶化物を含む複雑な構造を持つものを与えた。

Scheme 3-4-4 Crosslinking Mechanism with Aliphatic Dithiol



3-5 まとめ

本章では、新しい二官能性モノマーとして1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(BAOMB)ならびに1,4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(BAOB)の合成とそれを用いるジチオール類との重付加について述べた。二官能性アルコキシアレンは、*t*-BuOKを用いプロパルギルエーテル化と、それにつづく異性化反応をone-potで行うことにより簡便にしかも収率よく合成された。重付加のモデル反応としてジチオールとの反応を検討した結果、芳香族ジチオールとの反応では、目的の1 : 2付加体のみ得られたが、エタンジチオールの場合は環化反応によりジチアン環をもつ副生成物も得られた。これは、エタンジチオールのメチレン鎖がフレキシブルなため分子内反応が可能のためである。二官能性アルコキシアレンと芳香族ジチオールとの重付加はすみやかに進行し、白色～淡黄色の可溶性の新規なポリマーを定量的に与えた。生成ポリマーは主鎖に酸素、硫黄原子に挟まれた電子リッチな炭素-炭素二重結合をもつことから、これを利用する高分子反応が可能である。このことについては、7章で詳しく述べる。

実験の部

反応に使用した試薬、溶媒は以下のものを使用した。

プロパルギルプロマイド、プロパルギルアルコール、キシリレングリコール、*p*-キシリレングクロライド、ハイドキノン、エタンチオール (EtSH)、チオフェノール (PhSH)、脂肪族ジチオール類は減圧蒸留または単蒸留によって精製した。1,4-ベンゼンジチオール(**BDT**)、ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド(**MPS**)は、酢酸エチルで再結晶後、昇華精製した。*tert*-ブトキシカリウム(*t*-BuOK)、テトラブチルアンモニウムプロマイド(TBAB)および水素化カルシウムは市販のものを、そのまま用いた。

溶媒であるベンゼン、ジメチルスホキシド(DMSO)、*tert*-ブチルアルコール(*t*-BuOH)、メチルエチルケトン(MEK)およびテトラヒドロフラン(THF)などは常法に従って精製した。

1,4-ビス(プロパルギルオキシメチル)ベンゼン(**BPOMB**)の合成

攪拌装置、コンデンサーおよび温度計を装着した三口フラスコに

p-キシリレングクロライド(30.00 g, 171 mmol)、プロパルギルアルコール(21.17 g, 360 mmol)、TBAB(0.58 g, 1.8 mmol)、水(9.00 g)、水酸化ナトリウム(NaOH)(36.00 g, 900mmol)そしてベンゼン(34.20 g)の順に加え室温にて強攪拌した。フラスコは適時冷却する。発熱がおさまれば、50℃にてさらに10時間攪拌した。反応終了後、反応液は室温まで冷やし、塩化アンモニウム水溶液に投入した。そこに、ジエチルエーテルを加え抽出した後、さらに、塩化アンモニウム水溶液を加え中和し、水を加え洗浄を2回行った。エーテル層は無水硫酸マグネシウムを加え5時間攪拌した。硫酸マグネシウムをろ別後、エーテルは減圧下で除き、減圧蒸留により1,4-ビス(プロパルギルオキシメチル)ベンゼン(**BPOMB**)を無色透明液体として21.62 g(収率：59.0%)得た。

1,4-bis(propargyloxymethyl)benzene(**BPOMB**)

b.p. : 118.0~119.0 °C / 0.12 mmHg

IR (neat) 3276, 2125, 1311, 1219, 1180, 1035, 730, 695, 643 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.25 (s, 4H, aromatic) 4.52 (s, 4H, -H₂C-Ph-) 4.07 (m, 4H, -

H₂C-O-) 2.31 (m, 2H, HC)

1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(**BAOMB**)の合成

コンデンサー、滴下ロートおよびゴム栓を装着した三口フラスコにマグネットスターラーチップを投入し *t*-BuOK (3.16 g, 28.2 mmol) を仕込んだ後、ヒートガンでよく乾燥させ、十分に脱気し、アルゴン置換し精製した後、THF (30.5 mL) を加えて溶解した。ここに先に合成した **BPOX** (10.00 g, 47 mmol) の THF 溶液 (30.0 mL) を攪拌下 20 °C で 90 分以上かけて滴下した。滴下終了後、還流下で 4 時間反応を行った。反応終了後、反応液は塩化アンモニウム水溶液に投入した。そこに、大量のジエチルエーテルを加え抽出した後、さらに、塩化アンモニウム水溶液を加え中和し、水を加え洗浄を 2 回行った。エーテル層は無水硫酸マグネシウムを加え 5 時間攪拌した。硫酸マグネシウムをろ別、濃縮後、カラムクロマトグラフィー (中性アルミナ 300 メッシュ, *n*-hexane) を用いて精製し 1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(**BAOMB**)を白色結晶として 5.80 g (収率: 58.0%) 得た。

1,4-bis(allynyloxymethyl)benzene(**BAOMB**)

Elemental analysis calcd for C₁₄H₁₄O₂: C, 78.52 : H, 6.59

found : C, 78.88 : H, 6.60

1,4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(**BAOB**)のone-pot合成

コンデンサー、滴下ロートおよびゴム栓を装着した三口フラスコにマグネットスターラーチップを投入し *t*-BuOK (168.0 g, 1.5 mmol) を仕込んだ後、ヒートガンでよく乾燥させ、十分に脱気し、アルゴン置換し、THF (168 mL) を加え溶解後、アルゴン雰囲気下で精製したハイドロキノン (50.0 g, 0.45 mol) との THF (168 mL) 溶液を室温で 90 分以上かけて滴下した。発熱があれば適時冷却をした、還流下で 3 時間攪拌し、その後室温で 24 時間反応を行った。反応終了後、反応液は塩化アンモニウム水溶液に投入した。そこに、ジエチルエーテルを加え抽出した後、さらに、塩化アンモニウム水溶液を加え中和し、水を加

え洗浄を2回行った。エーテル層は無水硫酸マグネシウムを加え5時間攪拌した。硫酸マグネシウムをろ別後、エーテルは減圧下で除き濃縮後、カラムクロマトグラフィー(中性アルミナ 300メッシュ, *n*-hexane)を用いて精製し1, 4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(**BAOB**)を白色結晶として54.0 g(収率: 65.0%)得た。

1, 4-bis(allenyloxy)benzene(**BAOB**)

Elemental analysis calcd for $C_{12}H_{10}O_2$: C, 77.40 : H, 5.41

found: C, 77.51 : H, 5.43

1, 4-ジプロパルギルオキシエタン(**DPOE**)の合成

攪拌装置、コンデンサーおよび温度計を装着した三口フラスコにエチレングリコール(18.62 g, 0.30 mmol)、プロパルギルプロマイド(78.52 g, 0.66 mmol)、TBAB(0.29 g, 0.9 mmol)、水(7.5 g)、NaOH(30.0 g, 0.75 mmol)の順に加え室温にて強攪拌する。フラスコは適時冷却する。発熱がおさまれば、100℃にてさらに6時間攪拌する。反応終了後、反応液は室温まで冷やし、塩化アンモニウム水溶液に投入した。そこに、ジエチルエーテルを加え抽出した後、さらに、塩化アンモニウム水溶液を加え中和し、水を加え洗浄を2回行った。エーテル層は無水硫酸マグネシウムを加え5時間攪拌した。硫酸マグネシウムをろ別後、エーテルは減圧下で除き、 CaH_2 存在下、減圧蒸留により1, 2-ジプロパルギルオキシエタン(**DPOE**)を無色透明液体として22.76 g(収率: 55.0%)得た。

1,2-dipropargyloxyethane(**DPOE**)

b.p.: 87.5–89.5 °C/13 mmHg

IR (neat) 3296, 2118, 1444, 1276, 1098, 1054, cm^{-1}

^1H NMR (CCl_4): δ 4.34–3.97 (m, 4H, $-H_2C-O-$) 3.90 (s, 4H, $-H_2C-H_2C-$) 2.58–

2.25 (m, 2H, HC)

1, 2-ジアレニルオキシエタン(DAOE)の合成

コンデンサー、滴下ロートおよびゴム栓を装着した三口フラスコにマグネットスターラーチップを投入し *t*-BuOK (1.22 g, 10.9 mmol) を仕込んだ後、ヒートガンでよく乾燥させ、十分に脱気し、アルゴン置換し精製した後、THF (30.5 mL) を加えて溶解した。ここに先に合成した **DPOE** (3.0 g, 21.7 mmol) の THF 溶液 (7.0 mL) を攪拌下 5℃ で 30 分以上かけて滴下した。滴下終了後、5℃ で 72 時間反応を行った。反応終了後、反応液は塩化アンモニウム水溶液に投入した。そこに、大量のジエチルエーテルを加え抽出した後、さらに、塩化アンモニウム水溶液を加え中和し、水を加え洗浄を 2 回行った。エーテル層は無水硫酸マグネシウムを加え 5 時間攪拌した。硫酸マグネシウムをろ別、濃縮後、カラムクロマトグラフィー (中性アルミナ 300 メッシュ, *n*-hexane) を用いて精製し 1, 2-ジアレニルオキシエタンを無色液体として 2.1 g (収率: 70.0%) 得た。

1, 2-diallenyloxyethane(DAOE)

b.p. 73–74/10 mmHg

IR (neat) 2878, 1953, 1638, 1454, 1294, 1048, 837, 605 cm^{-1}

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 201.00 (=C=) 121.66 (=C–O–) 91.18 (C=) 66.85 (–C–O–)

3, 6-dioxabicyclo-[6.2.0]-dec-1,7-diene(**14**)

IR (neat) 3060, 2930, 1671, 1638, 1454, 1232, 1180, 837 cm^{-1}

^1H NMR (CDCl_3): δ 5.97 (s, 2H, –HC=) 4.33 (s, 4H, –H₂C–O) 2.50 (s, 4H, –H₂C–C)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 135.93, 111.95, 68.57, 23.88

BnOA とエタンジチオールとの付加反応

アンプル管に 2, 2'-アゾイソブチロニトリル (AIBN) (5 mg, 3.0 mol%) を仕込み、充分

にアルゴン置換した後、精製したエタンジチオール (94 mg, 1.0mmol) のベンゼン溶液 (0.2 mL) 、 **BnOA** (292 mg, 2.0mmol) のベンゼン溶液 (0.2 mL) の順にアルゴン気流下、冷却しながら加えた。反応は脱気封管中、60℃、24時間行った。反応終了後、カラムクロマトグラフィー (ベーシックアルミナ、C-300、*n*-ヘキサン) により 2 : 1 付加体を 380 mg (収率 : 49.0 %)、1 : 1 環状付加体を 58 mg (収率 : 24.0 %) を分取した。

2-benzyloxy-3-methyl-1,4-dithiane (cis and trans mixture)

IR (neat) 2981, 2934, 2882, 1462, 1370, 1104, 747, 685 cm^{-1}

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.34 (s, 5H, aromatic) 5.04–4.32 (m, 3H, $-\text{O}-\text{H}_2\text{C}-$, $\text{HC}-$) 3.59–2.49 (m, 5H, $-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-$, $-\text{HC}-\text{CH}_3$) 1.48–1.15 (2d, 3H, $J = 7.0, 9.0$, $-\text{H}_3\text{C}$)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 137.38, 128.42, 128.38, 127.85, 75.63, 69.67, 41.96, 30.16, 23.80, 19.38

1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(**BAOMB**)とジチオール類との重付加

アンプル管にAIBN(7 mg, 3.0 mol%)を仕込み、充分にアルゴン置換した後、精製した **BDT**(199 mg, 1.4 mmol)を仕込み、**BAOMB**(300 mg, 1.4mmol)のベンゼン (2.8 mL) 溶液の順にアルゴン気流下、冷却しながら加えた。反応は脱気封管中、60℃、24時間行った。反応終了後、*n*-ヘキサンに沈殿させ、さらにベンゼンに溶解し再沈殿させてポリ[1,4-ビス(アレニルオキシ)キシレン]を440 mg (収率 : 88%)で得た。

Polymer from **BAOMB** and **BDT**

IR (film) 2918, 1640, 1265, 1158, 1074, 811 cm^{-1}

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.45–6.89 (br, 8H, aromatic) 6.74–6.48 for *Z*-isomer and 6.21–6.07 for *E*-isomer (2br, 2H, $\text{HC}=\text{C}$) 4.67–4.31 (br, 4H, benzyl) 2.18–1.83 for

Z-isomer and 1.70–1.53 for *E*-isomer (2br, 6H, H₃C-)

¹³C NMR (CDCl₃): δ 151.15, 137.16, 137.97, 128.88, 127.31, 126.14, 74.28, 15.77

Elemental analysis calcd for C₂₀H₂₀O₂S₂: C, 67.38 : H, 5.65 : S, 17.99

found : C, 67.52 : H, 5.71 : S, 17.87

Polymer from **BAOB** and **BDT**

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.37–7.10 (br, 4H, aromatic) 6.95–6.78 for *Z*-isomer

(br, 1H, HC=) 6.73–6.53 (br, 4H, aromatic) 6.37–6.27 for *E*-isomer (br, 1H, HC=)

2.20–1.63 for *Z*-isomer and 1.82–1.63 for *E*-isomer (2br, 6H, H₃C-)

IR (KBr) 1641, 1497, 1205, 1039, 811 cm⁻¹

Elemental analysis calcd for (C₁₈H₁₆O₂S₂)_n: C, 65.83 : H, 4.91 : S, 19.52

found : C, 65.80 : H, 4.95 : S, 19.60

文献

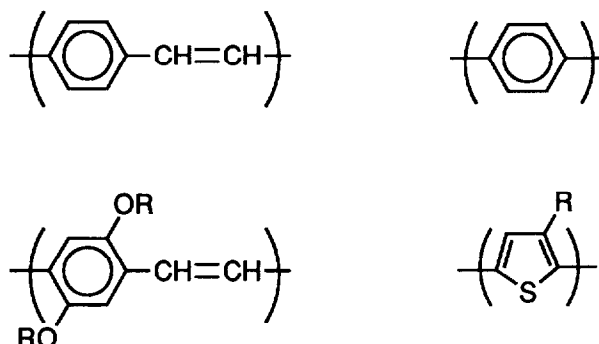
- 1) C. S. Marvel, R. R. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 993 (1948).
C. S. Marvel, L. E. Olson, *J. Polym. Sci.*, **26**, 23 (1957).
- 2) E. Kobayashi, T. Ohashi, J. Furukawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **25**, 2077 (1987).
- 3) M. G. Mozzam, T. L. Jacobs, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 615 (1978).
- 4) T. Yokozawa, M. Tanaka, T. Endo, *Chem. Lett.*, **1987**, 1831.
T. Yokozawa, N. Ito, T. Endo, *Chem. Lett.*, **1988**, 1955.
- 5) J. Mizuya, T. Yokozawa, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 743 (1989).
- 6) T. Okuyama, K. Izawa, T. Fueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6749 (1973).
S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arenes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **87**, 1179 (1968).
T. Takahashi, T. Yokozawa, T. Endo, *Makromol Chem.*, **192**, 1207 (1991).
- 7) Studies in Organic Chemistry 8 ; "Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes" (Ed., L. Brandsma, H. D. Verkruijsse), Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1981.
G. Pourcelot and P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 3016.
- 8) T. Woodward, *Fed. Proc.*, **8**, 348 (1949).

4章 1,4-ジアレニルベンゼン(**DAB**)ジチオール類との重付加による 共役系ポリマーの合成

4-1 はじめに

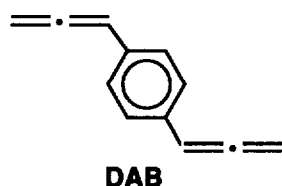
これまで、二官能性アルコキシアレン誘導体とジチオール類の重付加について述べてきた。生成したポリマーは、汎用溶媒にすべて可溶であった。これは、これらポリマーが側鎖にメチル基をもつためと考えられる。

共役系高分子は側鎖に適切な置換基がないと通常ほとんどの溶媒に不溶であることが知られている¹⁾。この問題を克服する汎用性の高い方法として、可溶性の前駆体を利用する方法、置換基の導入により共役系高分子自体を溶媒に可溶にする方法が開発されている。前者の例としては、ポリ-*p*-フェニレンビニレン²⁾、ポリ-*p*-フェニレン³⁾、後者の例としては、ポリアルキルチオフエン⁴⁾、ポリ-2,5-ジアルコキシ-*p*-フェニレンビニレン⁵⁾などがよく知られている。また、小林らはジエチニルベンゼンとジチオールの重付加によ



り結晶性共役系高分子が得られることを報告している⁶⁾、この場合、生成ポリマーの収率を抑制することで可溶性ポリマーを得ている。

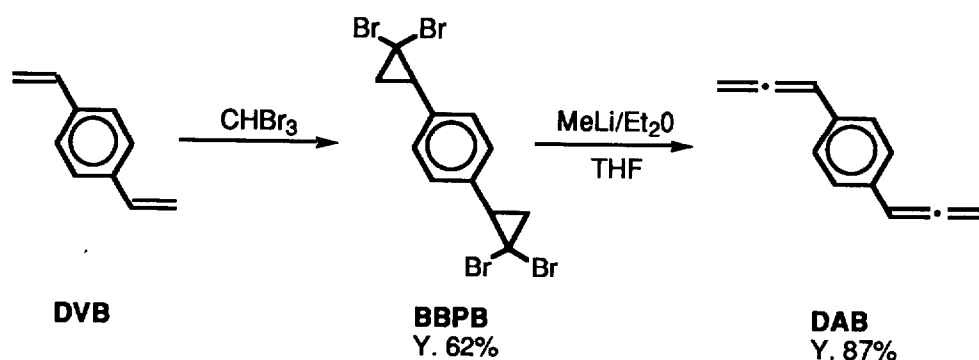
本章では、先にも述べたように、二官能性アレンとジチオールから得られるポリマーは高い溶解性をもつことから、可溶性の共役系高分子への展開を目的として、1,4-ジアレニルベンゼン(**DAB**)と芳香族ジチオールとの重付加について検討した結果について述べる。



4-2 1,4-ジアレニルベンゼン(DAB)の合成

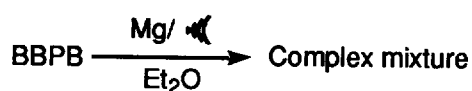
1,4-ジアレニルベンゼンの合成は、単官能性アレンの合成法⁷⁾に従い、Scheme 4-2-1 およびScheme 4-2-2に示す2つのルートについて検討した。まず、精製した1,4-ジビニルベンゼン(DVB)へブromoフォルム/水酸化ナトリウム系で発生させたジブromoカルベンを付加させ、1,4-ビス(2,2-ジブromoシクロプロパニル)ベンゼン(BBPB)を収率62%で合成した。次に、得られたジブromoシクロプロパン誘導体をテトラヒドロフランに溶解し、過剰量のメチルリチウムを-50℃で添加し脱臭素化することにより、目的の1,4-ジアレニルベンゼン(DAB)を収率87%で合成した(Scheme 4-2-1)。DABの構造は¹H NMR、¹³C NMR、IRおよび元素分析により確認した(Fig. 4-3-1, Fig. 4-3-2)。

Scheme 4-2-1



一方、別ルートとしてフェニルアレンの合成に用いたXuらの合成法⁸⁾に従い、エーテル中室温でマグネシウム存在下超音波照射により反応を行ったが、反応温度が高かったため熱重合した架橋体を含む複雑な生成物を与えた(Scheme 4-2-2)。

Scheme 4-2-2



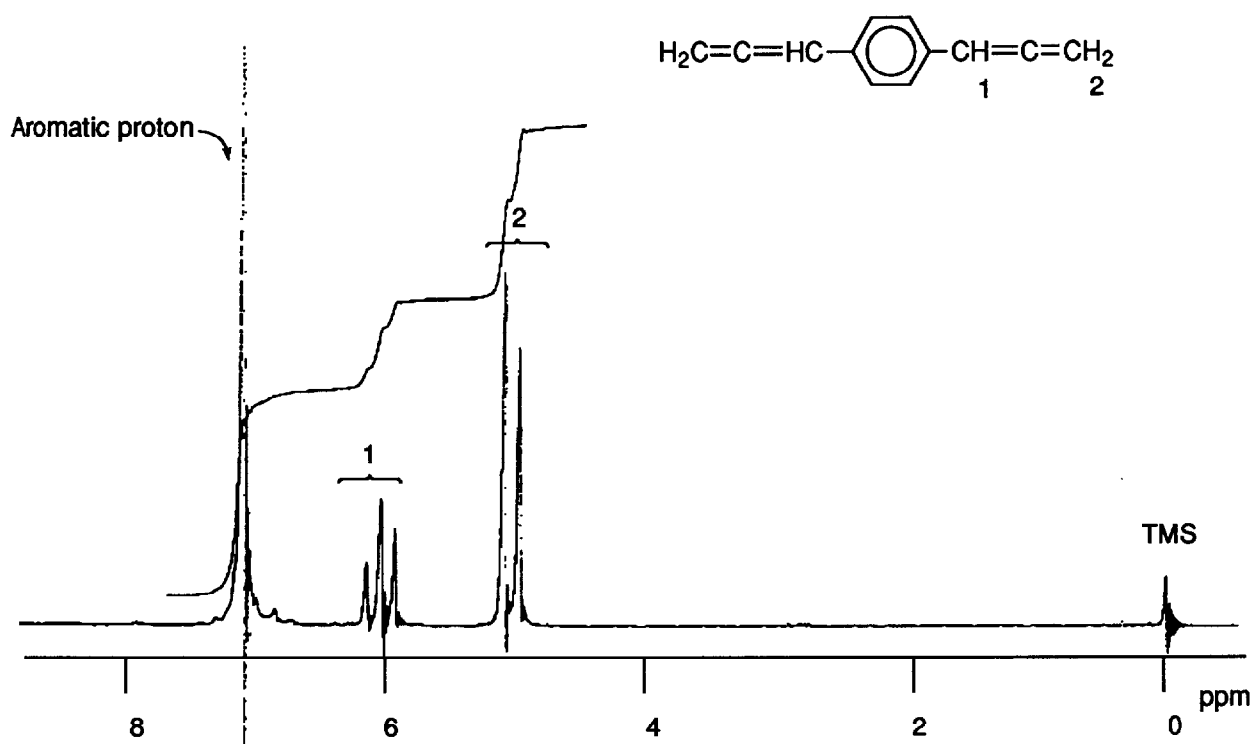


Fig. 4-3-1 60 MHz ^1H NMR spectrum (CCl_4) of DAB

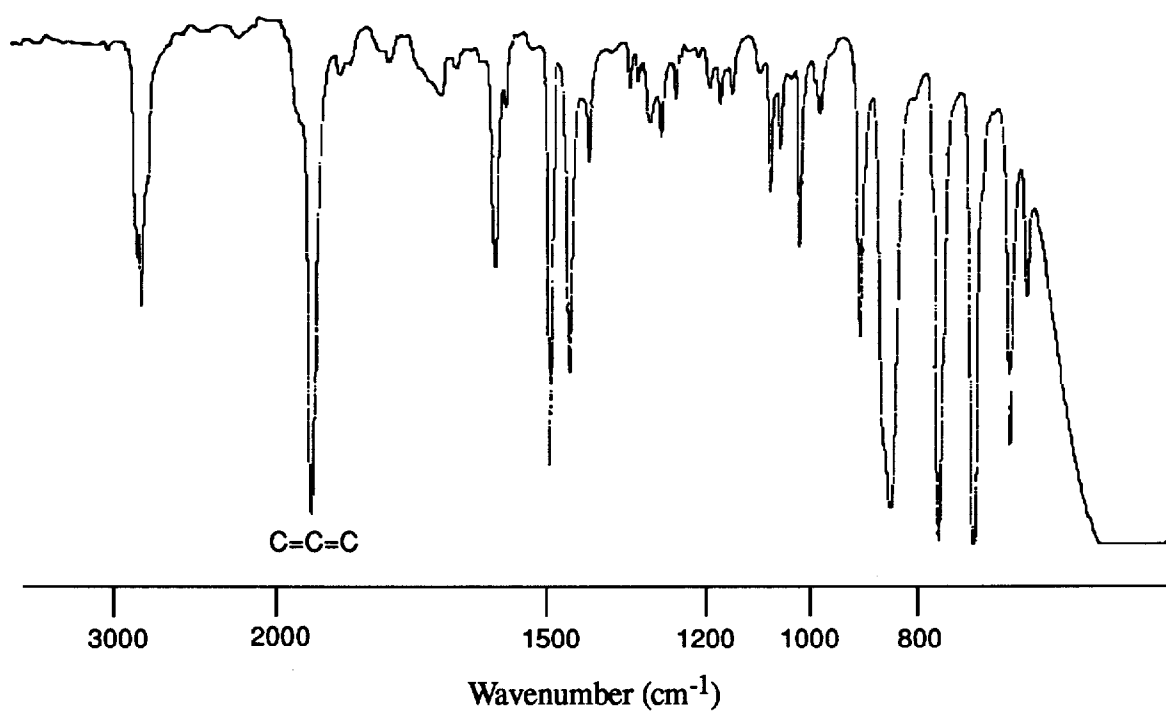
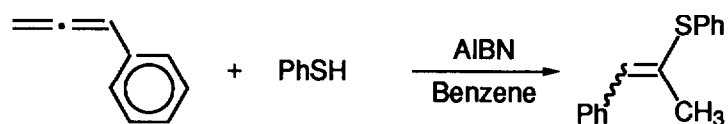


Fig. 4-3-2 IR spectrum (neat) of DAB

4-3 1,4-ジアレニルベンゼンと芳香族ジチオールとの重付加

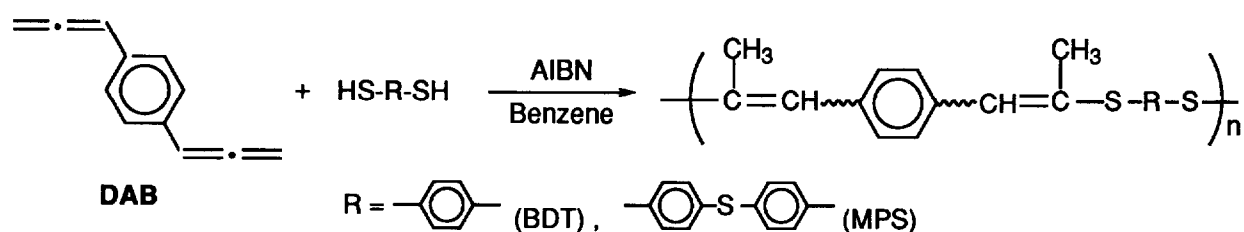
フェニルアレンとベンゼンチオールとのラジカル付加反応では、アレンの2,3位にチオールが選択的に付加し、1-フェニル-2-フェニルチオ-1-プロペン(**PPP**)が得られることを2章で述べた(Scheme 4-3-1)。

Scheme 4-3-1



そこで、同様の条件で1,4-ジアレニルベンゼン (**DAB**) と芳香族ジチオールとの反応を検討した結果、黄色の可溶性ポリマーが得られた(Scheme 4-3-2))。その結果をTable 4-3に示す。Table 4-3より、収率は時間に関係なく一定で、分子量は時間とともに増大することから、二官能性アルコキシアレンと同様にラジカル重付加が進行したと考えられる。得られたポリマーの構造は ^1H NMR、IRおよび元素分析により確認した。Fig. 4-3-3およびFig. 4-3-4に**DAB**と**MPS**とから得られたポリマーの ^1H NMRとIRスペクトルを示す。生成ポリマーは、ビニルスルフィド結合を主鎖に持つ構造の共役系ポリマーと考えられ、導電性ポリマーとして期待される。ポリマーの導電性については7章で詳しく述べる。

Fig. 4-3-2



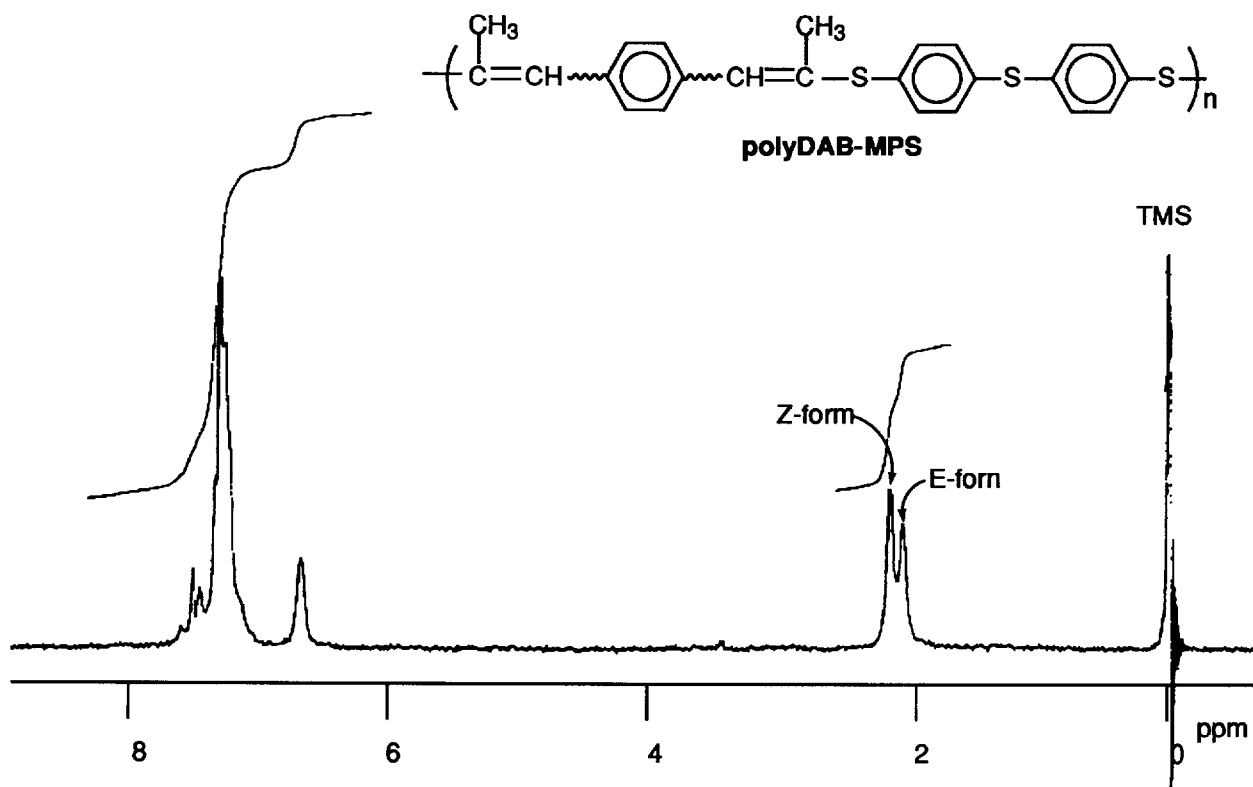


Fig. 4-3-3 60-MHz ^1H NMR spectrum (C_6D_6) of **poly[DAB-MPS]**

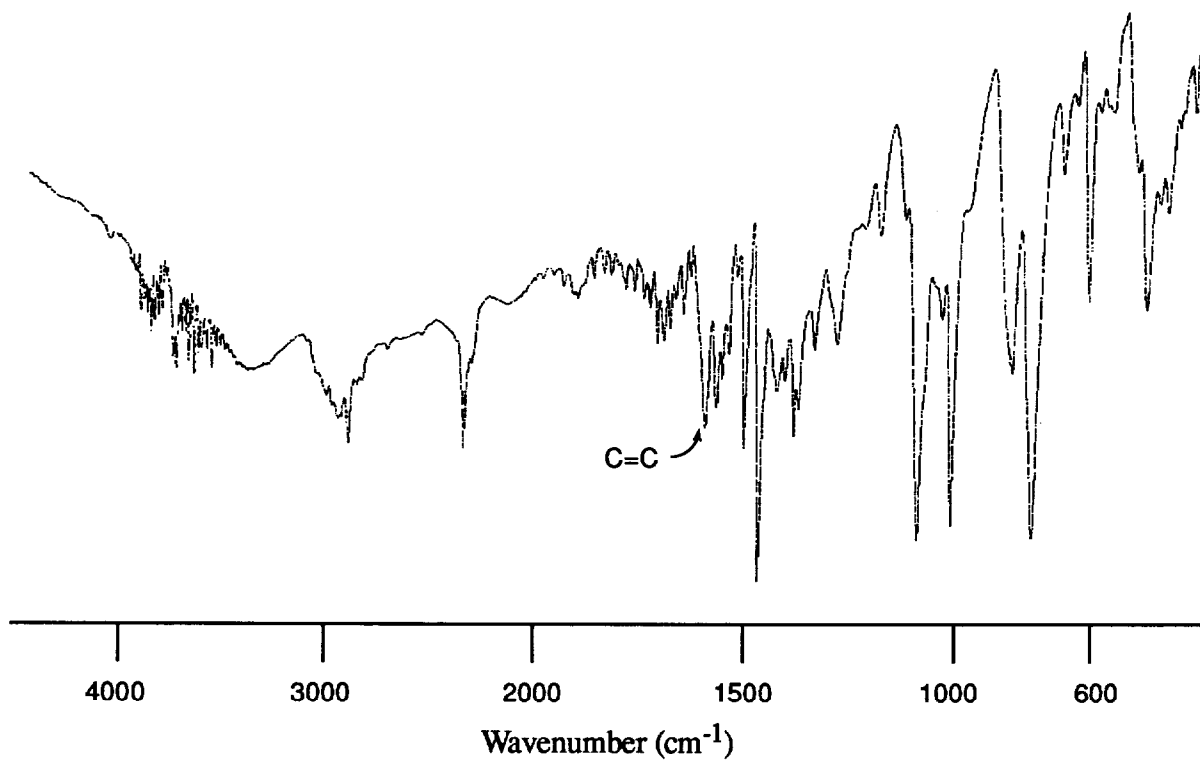


Fig. 4-3-4 IR spectrum (film) of **Poly[DAB-MPS]**

Table 3-4-2 Radical Polyaddition of Dithiols to 1,4-Diallenylbenzene^{a)}

Entry	R	Time	Yield ^{b)}	$\overline{M}_n$ ^{c)}	E/Z ^{d)}
1	BDT	3	97	3000	51/49
2	↑	6	98	6800	47/53
3	↑	24	97	7300	41/58
4	↑	48	97	7700	39/61
5	MPS	3	98	4700	52/48
6	↑	6	98	8400	46/52
7	↑	24	95	8800	44/56
8	↑	48	98	8900	40/60

a) The polyadditions were carried out with at 60 °C in the presence of AIBN(3.0 mol%) in benzene.

b) Insoluble part in *n*-hexane.

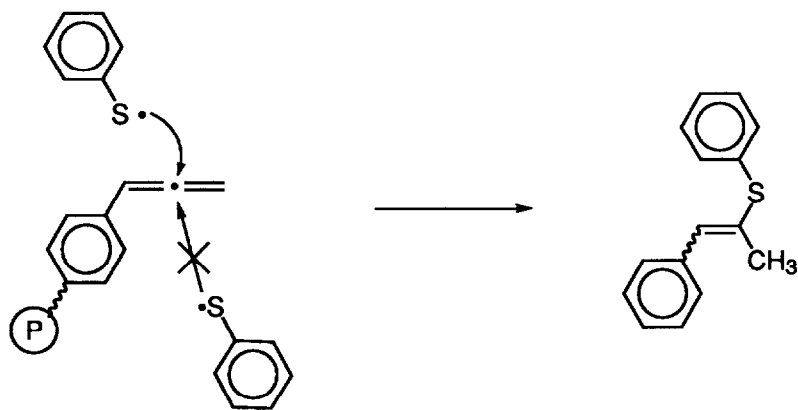
c) Number-average molecular weight was estimated by gel permeation chromatography(GPC) based on PSt standards.

d) E/Z ratio was determined by ¹H NMR.

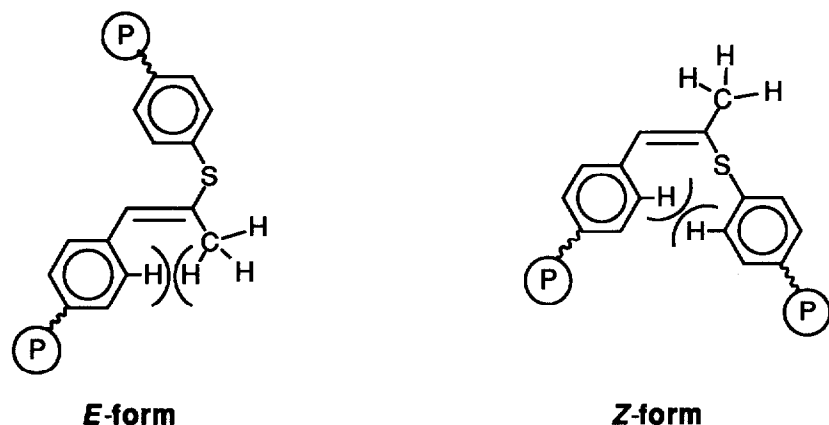
この重付加では、反応初期では二官能性アルコキシアレン誘導体を用いた重付加の場合と比較して分子量が高いことから重合速度は速いと考えられる。しかしながら、24時間と48時間では分子量にほとんど変化がみられない。このことは、重合系の粘度で説明される。すなわち、二官能性アルコキシアレン誘導体を用いた重付加と比較して、ジアレニルベンゼンの場合には分子量が増大するに伴って粘性が極端に増加することが観察された。この粘度増加のために分子量が9000程度までにしか増大しなかったと考えられる。また、この重付加の場合、ポリマーの立体構造は反応初期からあまり変化せず、E/Z比は4/6で平衡に達することが明らかとなった。このことは、モデル反応においても同様の結果が得られたことから、次のように説明できる。すなわち、チオール付加反応では、チイルラジカルはフェニル基どうしの立体障害のためトランス側からへ攻撃し、E構造を生成する(Scheme 4-3-3)。さらに、生成した炭素-炭素二重結合へチイルラジカルが攻撃し、中間ラジカルを生成する。この中間ラジカルからチイルラジカルが脱離する時に、立体構

造はE,Z両構造の安定性に依存するが、この重付加の場合はその安定性が同程度であったため、E/Z比が二官能性アルコキシアレンの重付加と比較して大きくなったと考えられる (Scheme 4-3-4)。

Scheme 4-3-3



Scheme 4-3-4



これまで述べてきたように、二官能性アルコキシアレンおよびジアレニルベンゼンとジチオールとの重付加では、いずれもポリマーの粘性の影響を受ける。ポリマーの粘性が高くなると末端ラジカルが停止反応が起こりやすくなり、重付加が抑制されることが考えられる。また、3章で述べたように、生成ポリマーの分子量はラジカル開始剤の濃度に比例して増加することから、効率良く重付加を進行させ、ポリマーの分子量を増大させるためには、ラジカル種の安定供給とポリマーの溶解性の向上が求められる。そこで、光によるチオールのラジカル解裂を利用した重付加を次章で検討した。

4-4 まとめ

1,4-ジアレニルベンゼン(**DAB**)は、単官能性アレン合成法に従い1,4-ジビニルベンゼン(**DVB**)とジブロモカルベンとの反応で得た1,4-ビス(2,2-ジブロモシクロプロペニル)ベンゼン(**BBPB**)を、メチルリチウムで処理することにより高収率で合成した。

DABと芳香族ジチオールとのラジカル重付加によって、主鎖に炭素-炭素二重結合を持つポリマーを与えた。

実験の部

反応に使用した試薬、溶媒は以下のものを使用した。

1, 4-ジビニルベンゼン、プロモホルム、エタンチオール (EtSH)、チオフェノール (PhSH) および脂肪族ジチオール類は減圧蒸留または単蒸留によって精製した。1,4-ベンゼンジチオール(**BDT**)、ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド(**MPS**)は、酢酸エチルで再結晶後、昇華精製した*tert*-ブトキシカリウム(*t*-BuOK)、テトラブチルアンモニウムブロマイド(TBAB)およびメチルリチウム/エーテル溶液は市販のものを、そのまま用いた。

溶媒であるベンゼン、THFおよびジエチルエーテルなどは常法に従って精製した。

1,4-ジアレニルベンゼン (**DAB**) の合成

精製した1,4-ジビニルベンゼン(10.0 g, 76 mmol)、プロモホルム(76.8 g 304 mmol)とTBAB(0.7 g, 1 mmol)との混合液に別途調整した50% NaOH溶液(30.4 g, 760 mmol)を20℃でゆっくり滴下した。1, 4-ジビニルベンゼンの消費を確認後、塩化アンモニウム水溶液を加え反応停止した後、反応混合液をエーテル抽出し、さらに水洗し、分液後、硫酸マグネシウムでエーテル層を乾燥させ、濃縮後、カラムクロマトグラフィー(Wakogel C-300, *n*-hexane)によりタール状物と分離後、再結晶(エタノール)により1,4-ビス(2,2-ジプロモシクロプロペニル)ベンゼン(**BBPB**)を収量22.3 g(収率62.0 %)得た。

次にアルゴン置換した三口フラスコへ、合成したジプロモシクロプロパン体(2.1 g, 4.4 mmol)のエーテル溶液(10 mL)を加え、-78℃まで冷却し、ここに20 mLのメチルリチウムのエーテル溶液(1.11 mol/L)をゆっくりと加え、20時間反応させた後、反応液を大量の氷水中へ投入し、カラムクロマトグラフィー(中性アルミナ C-300, *n*-hexane)により白色固体として収量590 mg(収率59%)で分集した。

1,4-bis(1,1-dibromocyclopropyl)benzene

IR (neat) 3000, 2890, 1500, 540 cm^{-1}

^1H NMR (CCl_4): δ 7.1 (s, 4H) 2.9 (t, 2H) 2.1 (dd, 4H)

1, 4-diallenylbenzene(**DAB**)

IR (neat) 2923, 1938, 1604, 871 cm^{-1}

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$: C, 93.46 : H, 6.54

found : C, 93.19 : H, 6.81

DABとジチオール類との重付加

アンプル管にAIBN(10 mg)を仕込み、充分にアルゴン置換した後、精製した**BDT** (285 mg, 2.0 mmol)を仕込み、**DAB** (312 mg, 2.0mmol)のベンゼン(1.6 mL)溶液の順にアルゴン気流下、冷却しながら加えた。反応は脱気封管中、60℃、24時間行った。反応終了後、*n*-ヘキサンに沈殿させ、さらにベンゼンに溶解し再沈殿させた。

polymer from **DAB** and **BDT**

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.70–7.67 (br, 8H, aromatic) 6.88–6.49 (br, 2H, HC=)

2.28–2.18 for *Z*-isomer and 2.15–1.97 for *E*-isomer (2br, 6H, H_3C -)

IR (film) 2997, 2947, 1651, 1246, 883 cm^{-1}

Elemental analysis calcd for $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{S}_2)_n$: C, 72.93 : H, 5.44 : S, 21.63

found : C, 72.71 : H, 5.37 : S, 21.92

文献

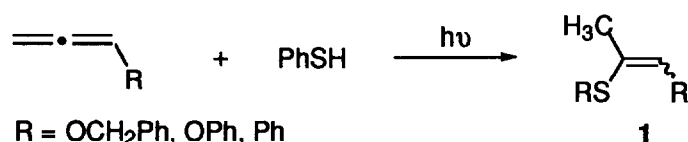
- 1) Handbook of Conducting Polymers (Ed., T. A. Skotheim), M. Dekker, 1986.
- 2) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, M. Hirooka, *Polymer. Commun.*, **25** 327 (1984).
- 3) D.G.H. Ballard, A. Courtis, I.M. Shirley, S.C. Taylor, *J. Chem., Soc., Chem. Commun.*, **954** (1983).
- 4) M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem., Soc., Chem. Commun.*, **873** (1986).
- 5) 野口公信、大西敏博、弘岡正明、日本化学会第 56 回春季大会、4VI A41, (1988)
- 6) E. Kobayashi, T. Ohashi, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **187**, 2525 (1986).
- 7) Synthesis of adetylenes, allenes and cumulenes, L. Brandsma, H. D. Verkuijsse, Elsevier Scientific Publishing Co., New York, 1981.
- 8) T. Yu, L. Xu, F. Tao, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4231 (1985).

5章 二官能性アレン誘導体と1,4-ベンゼンジチオール(BDT)との光重付加

5-1 はじめに

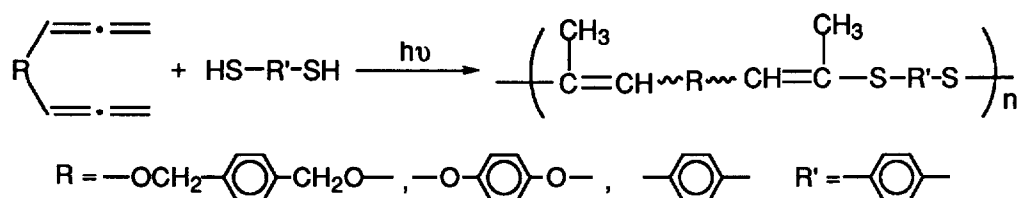
チオールのS-H結合は光照射により容易にラジカル解裂することが知られており¹⁾、これを利用したオレフィンへの付加反応は有機合成の分野ではによく用いられている²⁾³⁾。Marvelらは、ジオレフィンとジチオールと光照射下重合させると容易にポリスルフィドが生成すると報告している⁴⁾。小林らは、ジビニルベンゼンを溶液中⁵⁾、ジエチニルベンゼンを固相状態で⁶⁾、それぞれベンゼンジチオールと重付加させることでポリスルフィドを得ている。一方、アレン類とチオールの混合物に光照射すると、無触媒でも付加反応が進行し、短時間で1 : 1付加物(1)が定量的に生成することを2章で明らかにした(Scheme 5-1-1)。

Scheme 5-1-1



この知見をもとにジアレン類と1,4-ジビニルベンゼン(BDT)との光重付加を検討した(Scheme 5-1-2)。本章ではこの結果について述べる。

Scheme 5-1-2



5-2-1 二官能性アルコキシアレン誘導体と1,4-ベンゼンジチオール(BDT)との光重付加

二官能性アルコキシアレン誘導体と1,4-ベンゼンジチオール(BDT)との重付加を行った (Scheme 5-2-1)。1, 4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(BAOMB)とBDTとの反応は、トルエン中、高圧水銀灯を用いて行った。その結果をTable 5-2-1に示す。Tableよりいずれの場合も反応時間に関係なく収率は定量的であり、時間とともに分子量は増大していることから重付加が進行したことがわかった。

Scheme 5-2-1

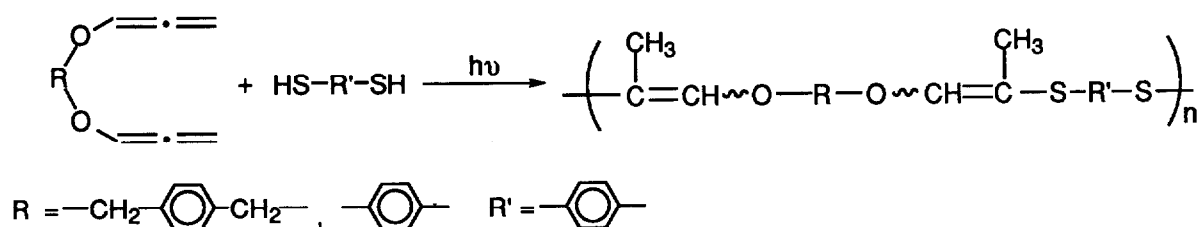


Table 5-2-1 Polyaddition of 1,4-benzenedithiol to 1, 4-bis(allyloxymethyl)benzene^{a)}

Entry	conc. mol/L	Time h.	Yield ^{b)} %	$\overline{M}_n$ ^{c)}	$\overline{M}_n/\overline{M}_w$ ^{c)}	<i>E</i> / <i>Z</i> ^{d)}
1	2.5	0.5	98	4100	1.83	51 / 49
2	↑	1.0	98	9500	2.55	45 / 55
3	↑	2.0	99	94500	-	39 / 61
4	↑	6.0	98	98500	-	17 / 83
5	↑	12.0	98	108000	-	16 / 84
6	1.0	1.0	95	6700	3.10	38 / 62
7	0.5	↑	97	5200	2.00	31 / 69
8	0.25	↑	91	3800	3.00	53 / 47
9	↑	2.0	94	7900	2.99	52 / 48
10	↑	4.0	97	13700	2.75	39 / 61
11	↑	6.0	96	15200	2.74	34 / 66
12	↑	12.0	98	25200	2.32	17 / 83
13 ^{e)}	↑	6.0	97	22000	3.01	37 / 63

a) The polyaddition was carried out at 20 °C using a 400W high pressure mercury lamp in toluene.

b) Hexane-insoluble part.

c) Estimated by GPC.

d) Determined by ¹H NMR.

e) The polyaddition was carried out in the presence of AIBN(3 mol%) under UV-irradiation.

Tableより、AIBNを開始剤を用いる重付加に比べて、光重付加では分子量が極端に大きかった。光重付加では効率良くラジカル種が系内に提供され、温和な条件下のために停止反応や副反応が抑制されたと考えられる。実際、反応系にAIBNを存在させたEntry 13と無触媒のEntry 11とを比較すると分子量の増大がみられた。分子量が10万程度までとどまるのは、反応系の粘度が増大したためと考えられる。

次に、1, 4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(BAOB)とBDTとの反応を、トルエン中、高圧水銀灯を用いて行った。この反応は、ポリマーの溶解性が低いため、モノマー濃度0.25 Mで行った。結果をTable 5-2-2に示す。

Table 5-3-2 Polyaddition of 1,4-benzenedithiol to 1, 4-bis(allyloxy)benzene^{a)}

Entry	conc. mol/L	Time h.	Yield ^{b)} %	$\overline{M}_n$ ^{c)}	$\overline{M}_n/\overline{M}_w$ ^{c)}	<i>E/Z</i> ^{d)}
1	0.25	0.25	72	2200	2.82	70 / 30
2	↑	0.5	71	2400	2.66	62 / 38
3	↑	1.0	81	3000	2.11	56 / 44
4	↑	3.0	87	4500	2.39	41 / 59
			(8) ^{e)}	(9200) ^{e)}		
5	↑	6.0	80	7800	2.49	23 / 77
			(12) ^{e)}	(9300) ^{e)}		
6	1.0	1.0	91	3900	2.21	51 / 49

a) The polyaddition was carried out at 20 °C using a 400W high pressure mercury lamp in toluene.

b) Hexane-insoluble part.

c) Estimated by GPC.

d) Determined by ¹H NMR.

e) Toluene-insoluble part.

Tableより、先の重付加と同様に反応時間に関係なく収率は定量的であり、時間とともに分子量は増大していることがわかる。しかしながら、分子量は8000程度までしか増加しなかった。これは、反応後期にポリマーが不溶化・沈殿したためと考えられる。この沈殿したポリマーはクロロホルム、THFに可溶であり、その構造は、可溶性ポリマーの構造と一致することから、分子量が高くなり不溶化したと考えられる。

これら光重付加で得られたアルコキシアレン誘導体とBDTからのポリマーの構造は、いずれの場合もラジカル開始剤を用いた重付加で得られたポリマーのNMR, IRと一致した。

5-2-2 1,4-ジアレニルベンゼン(DAB)とBDTとの光重付加

1,4-ジアレニルベンゼン(DAB)とBDTとの反応は、トルエン中、高圧水銀灯を用いて行った。この反応でも生成するポリマーの溶解性が低いため、モノマー濃度を下げて行った。その結果をTable 5-2-3に示す。

Table 5-2-3 Polyaddition of 1,4-benzenedithiol to 1,4-diallenylbenzene^{a)}

Entry	conc. mol/L	Time h.	Yield ^{b)} %	$\overline{M}_n$ ^{c)}
1	0.25	2.0	91	500
2	↑	6.0	94	1370
3	↑	10.0	95	2800
4	↑	13.0	90 8 ^{d)}	2500 4100 ^{d)}
5	1.0	5.0	94	1500
6	↑	9.0	96	2300

a) The polyaddition was carried out at 20 °C using a 400W high pressure mercury lamp in toluene.

b) Hexane-insoluble part.

c) Estimated by GPC.

d) Toluene-insoluble part.

Tableより明らかなように、この重付加でも先と同様の特徴が認められたが、ポリマーの分子量は3000程度で低かった。これは、反応後期にポリマーが不溶化・沈殿したためと考えられる。この沈殿したポリマーもクロロホルム、THFに可溶であり、その構造は、可溶性ポリマーの構造と一致することから、同様に分子量が高くなり不溶化したと考えられる。

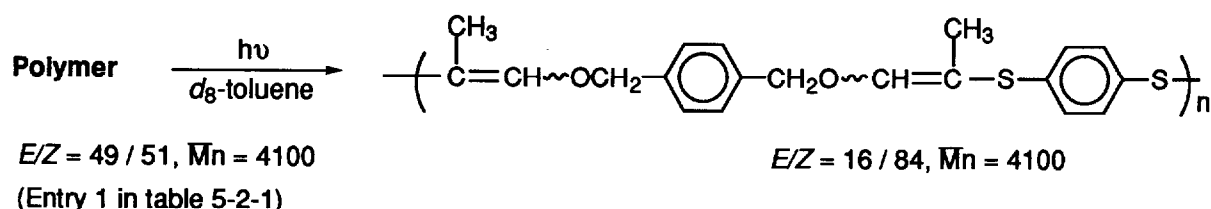
これらの光重付加で得られたジアレン誘導体とBDTとからのポリマーの構造は、ラジカル開始剤を用いた重付加で得られたポリマーのNMR、IRと一致した。

5-2-3 生成ポリマーの光異性化の考察

生成したポリマー主鎖の炭素-炭素二重結合の立体構造には E , Z 両構造を有し、重合時間とともに変化し、最終的には Z -炭素-炭素二重結合を多く含むポリマーが生成することを3章で述べた。この光重付加の場合、ラジカル開始剤を用いる重付加と比較して、極端に速く異性化が進行することがわかった。

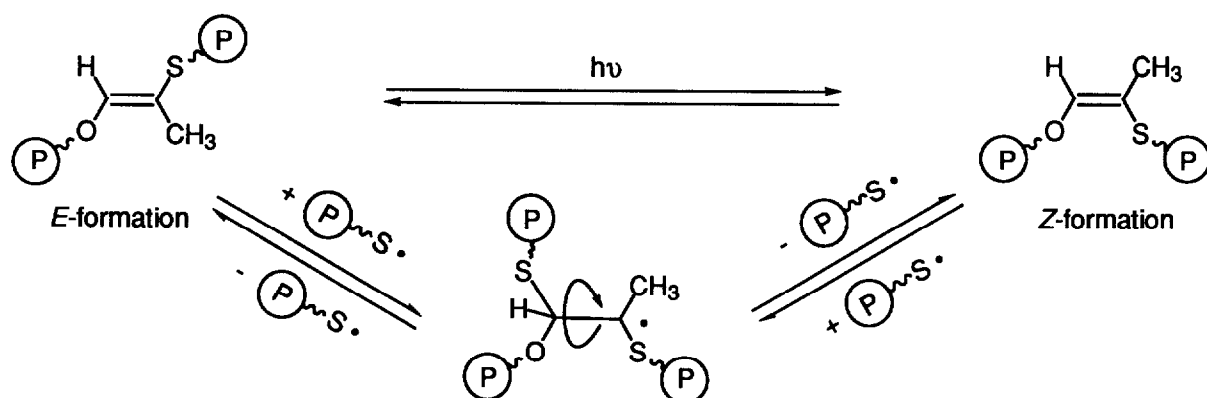
BAOMBと**BDT**とから合成したポリマーの d_8 -トルエン溶液をチオール類は加えずにNMRチューブ中、 20°C で6時間光照射したところ、 E/Z 比は $51/49$ から $16/84$ へと変化した(Scheme 5-2-2)。反応中の ^1H NMRスペクトルの変化をFig. 5-1に示した。

Scheme 5-2-2



すなわち、このポリマーは光によって直接異性化することがわかった。従って、チールラジカルが介在する異性化反応だけでなく光による直接異性化も起こるために、 E/Z 比が短時間で平衡に達したものと考えられる(Scheme 5-2-3)。

Scheme 5-2-3 Isomerization mechanism under photo irradiation



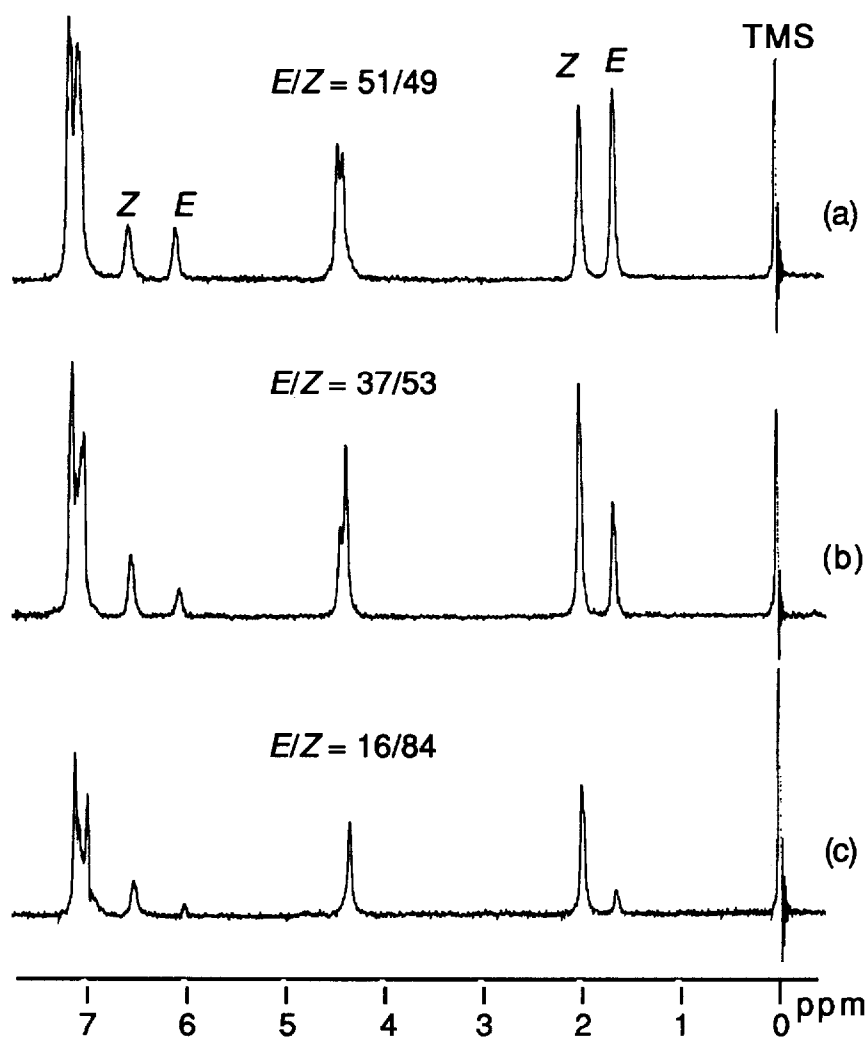
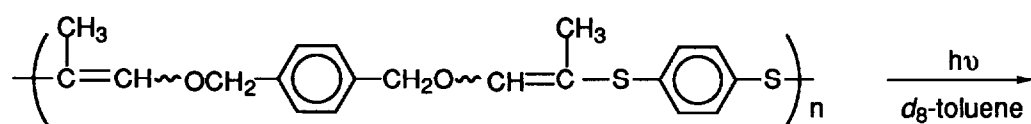


Fig. 5-1 60 MHz ^1H MNR spectra of the polymer obtained from **BAOMB** and **BDT** (Table 5-2-1, entry 1) under UV irradiation in d_8 -toluene in NMR tube for (a) 0 h; (b); 2 h; (c); 6 h.

5-3 まとめ

本章では、1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(**BAOMB**)、1,4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(**BAOB**)ならびに1,4-ジアレニルベンゼン(**DAB**)とジチオール類との光照射による重付加を検討した。二官能性アレンと芳香族ジチオールとの重付加はすみやかに進行し、ラジカル開始剤を用いたときと同じ構造の可溶性のポリマーが得られた。この重付加を温和な光照射条件下で行なったので、**BAOMB**を用いた場合は重付加速度の上昇と分子量の増大が顕著に現れた。また、ポリマー中の炭素-炭素二重結合のE、Z両構造は従来のチイルラジカルの付加脱離による異性化に加えてポリマーの炭素-炭素二重結合自体が光照射により直接反応し異性化を起こすことがわかった。

実験の部

反応に使用した試薬、溶媒は以下のものを使用した。

1,4-ベンゼンジチオール(**BDT**)、は、酢酸エチルで再結晶後、昇華精製したものを用いた。溶媒であるトルエン、は常法に従って精製した。

1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(**BAOMB**)と**BDT**との光重付加

パイレックスアンプル管を十分にアルゴン置換した後、精製した1, 4-ベンゼンジチオール (178 mg, 1.25 mmol)を仕込み、**BAOB**(268 mg, 1.25 mmol)のベンゼン(1.0 mL)溶液の順にアルゴン気流下、冷却しながら加えた。光重付加は脱気封管中、20℃で高圧水銀灯を照射して行った。反応終了後、可溶部をろ過後、*n*-ヘキサンに沈殿させ、さらにベンゼンに溶解し再沈殿させて、ポリマーを収率91～99%で得た。

Polymer from **BAOMB** and **BDT**

IR (film) 2918, 1640, 1265, 1158, 1074, 811 cm^{-1}

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.45–6.89 (br, 8H, aromatic) 6.74–6.48 for *Z*-isomer and 6.21–6.07 for *E*-isomer (2br, 2H, HC=) 4.67–4.31 (br, 4H, benzy) 2.18–1.83 for *Z*-isomer and 1.70–1.53 for *E*-isomer (2br, 6H, H_3C -)

Elemental analysis calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$: C, 67.38 : H, 5.65 : S, 17.99

found : C, 67.58 : H, 5.71 : S, 17.87

1,4-ビス(アレニルオキシ)ベンゼン(**BAOB**)と**BDT**との光重付加

パイレックスアンプル管を十分にアルゴン置換した後、精製した1, 4-ベンゼンジチオール (71 mg, 0.5 mmol)を仕込み、**BAOB**(93 mg, 0.5 mmol)のベンゼン(1.0 mL)溶液の順にアルゴン気流下、冷却しながら加えた。光重付加は脱気封管中、20℃で高圧水銀灯を照射して行った。反応終了後、可溶部をろ過後、*n*-ヘキサンに沈殿させ、さらにベンゼンに溶解し、再沈殿した。不溶化物はTHFに溶解し*n*-ヘキサンに沈殿させて、ポリマ

ーを収率 71 ~ 91 % で得た。

Polymer from **BAOB** and **BDT**

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.37–7.10 (br, 4H, aromatic) 6.95–6.78 for *Z*-isomer (br, 1H, HC=) 6.73–6.53 (br, 4H, aromatic) 6.37–6.27 for *E*-isomer (br, 1H, HC=) 2.20–1.63 for *Z*-isomer and 1.82–1.63 for *E*-isomer (2br, 6H, H_3C -)

IR (KBr) 1641, 1497, 1205, 1039, 811 cm^{-1}

Elemental analysis calcd for $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2)_n$: C, 65.83 : H, 4.91 : S, 19.52

found : C, 65.80 : H, 4.95 : S, 19.60

1,4-ジアレニルベンゼン(**DAB**)と**BDT**との光重付加

パイレックスアンプル管を十分にアルゴン置換した後、精製した1, 4-ベンゼンジチオール (71 mg, 0.5 mmol)を仕込み、**DAB**(77 mg, 0.5 mmol)のベンゼン(1.0 mL)溶液の順にアルゴン気流下、冷却しながら加えた。光重付加は同条件下で行った。反応終了後、可溶部をろ過後、*n*-ヘキサンに沈殿させ、さらにベンゼンに溶解し、再沈殿した。不溶化物はTHFに溶解し*n*-ヘキサンに沈殿させて、ポリマーを収率 91 ~ 96 % で得た。

polymer from **DAB** and **BDT**

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.70–7.67 (br, 8H, aromatic) 6.88–6.49 (br, 2H, HC=) 2.28–2.18 for *Z*-isomer and 2.15–1.97 for *E*-isomer (2br, 6H, H_3C -)

IR (KBr) 2997, 2947, 1651, 1246, 883 cm^{-1}

Elemental analysis calcd for $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{S}_2)_n$: C, 72.93 : H, 5.44 : S, 21.63

found : C, 72.71 : H, 5.37 : S, 21.92

文献

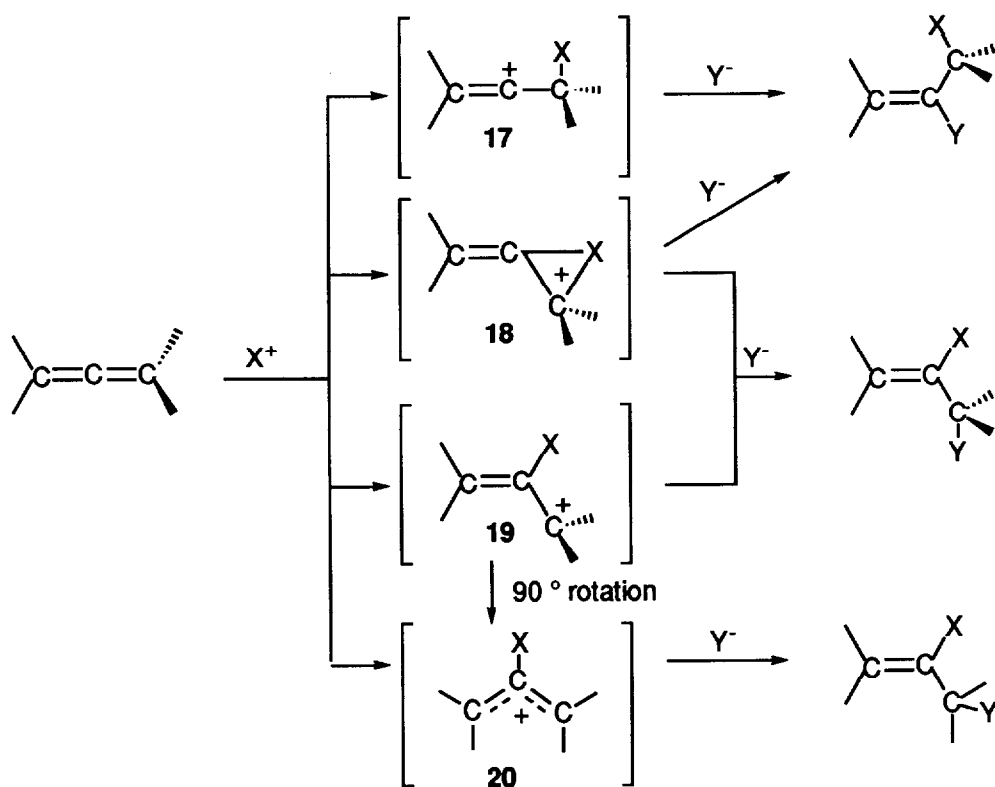
- 1) K. Griesbaum, *Angew. Chem.*, **9**, 273 (1970).
The Chemistry of the Thiol Group (Ed., S. Patai), John Wiley & Sons, London, 1974.
- 2) P. Bakuzis, M. L. F. Bakuzis, C. C. Fortes, R. Santos, *J. Org. Chem.*, **41** 2769 (1976).
- 3) A. Rajbenbach, M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A251**, 394 (1959).
- 4) C. S. Marvel, P. H. Aldrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1978 (1950).
- 5) 小林 英一、小幡 孝嗣、青島 貞人、古川 淳二、高分子討論会予稿集、**38** (7), 1578 (1989).
- 6) E. Kobayashi, T. Ohashi, J. Furukawa, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **25**, 2077 (1987).

6-1 はじめに

アレン類は累積二重結合という特異な構造と反応性のため、有機成分野においてよく研究されている¹⁾²⁾。

アレンへの親電子付加反応は、 X^+ がアレンの末端炭素に付加したビニルカチオン**17**、三員環状カチオン**18**、中心炭素に付加したアリルカチオン**19**、ならびに π -アリルカチオン**20**を経て反応が進行すると考えられている(Scheme 6-1-1)。

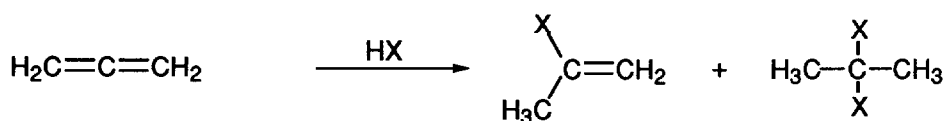
Scheme 6-1-1



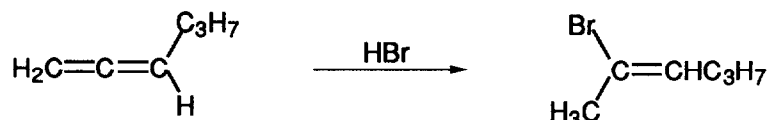
例えば、アレンにハロゲン化水素を付加させると、Markovnikov則に従い、2-ハロプロペン、2,2-ジハロプロパンを与える³⁾ことが知られている(Scheme 6-1-2)。また、一置換アレン誘導体である1,2-ヘキサジエンと臭化水素との反応⁴⁾においては、Markovnikov則に従った付加生成物を与える(Scheme 6-1-3)。しかしながら、二置換ア

レン誘導体である3-メチル-1,2-ブタジエンの場合⁵⁾は、anti-Markovnikov付加した生成物を与える(Scheme 6-1-4)。

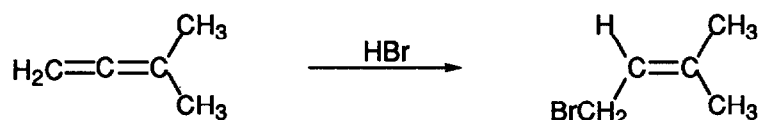
Scheme 6-1-2



Scheme 6-1-3

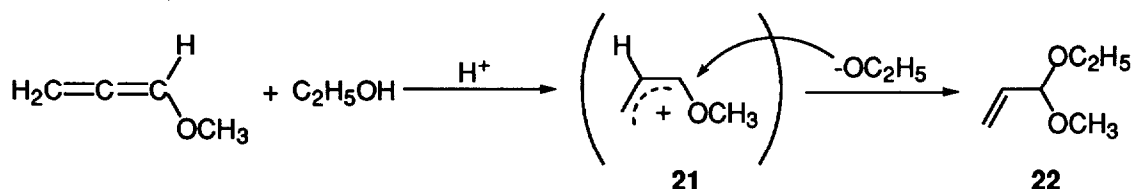


Scheme 6-1-4



また、Hoffらは⁶⁾メトキシアレンとエチルアルコールの酸触媒反応ではアセタール(22)が生成することを報告している(Scheme 6-1-5)。

Scheme 6-1-5

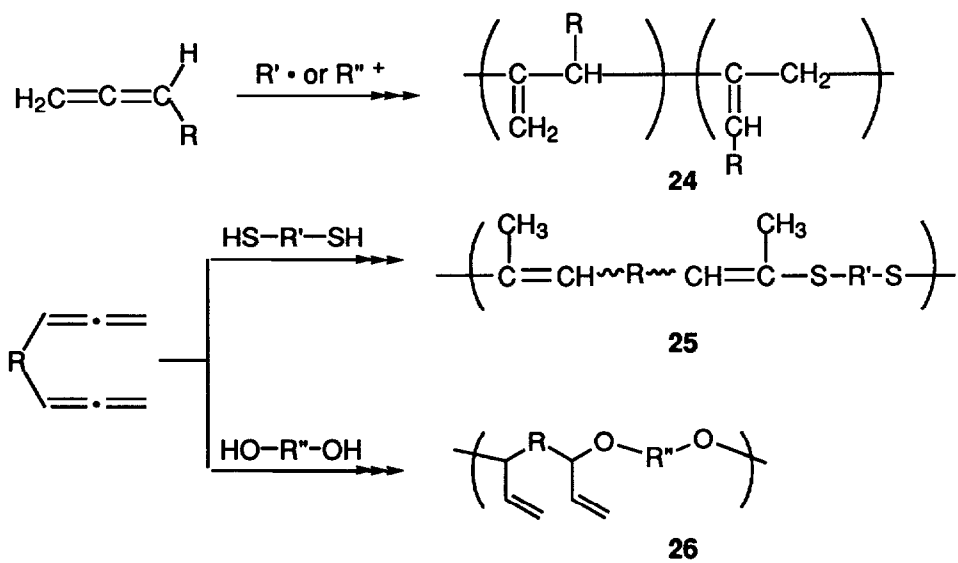


この反応は、プロトンがアレンの中心炭素に攻撃し、生成したアリルカチオン(21)をアルコキシアニオンが攻撃するというプロセスで進む。

アルコキシアレン誘導体はアルコールとの反応で高収率でアセタールを与えるので、反応条件が整えばアレンの重合を抑えて二官能性アルコキシアレン誘導体とジオール類との重付加によりポリアセタールが得られると考えられる。ポリアセタールの構造は、ビニル基が主鎖に直接ペンダントした26のようなものと考えられる。もしこの重合が達成できれば炭素-炭素二重結合を主鎖中(24)⁸⁾と主鎖上(25)⁹⁾に持つものに加えてペンダント型(26)に持つものにまで広げることができる(Scheme 6-1-6)。これはアレンの特徴を活か

した高分子合成の可能性を示すものと言える。

Scheme 6-1-6



本章では、酸触媒による1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(**BAOMB**)とジオール類との重付加を検討した結果について述べる。

6-2 酸触媒による1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(**BAOMB**)とジオール類との重付加

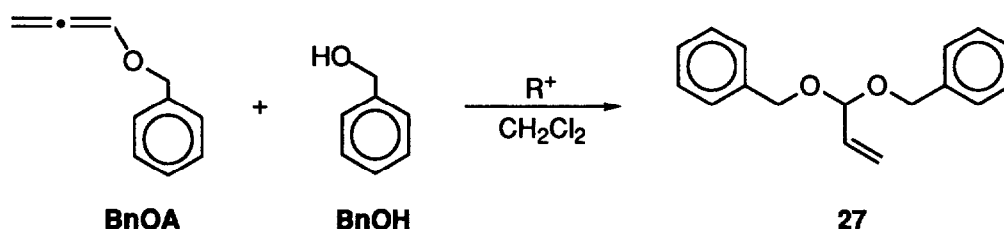
6-2-1 酸触媒によるベンジルオキシアレン(**BnOA**)とベンジルアルコール(**BnOH**)との付加反応

重付加を行う前にモデル反応としてベンジルオキシアレン(**BnOA**)とベンジルアルコール(**BnOH**)との酸触媒付加反応を検討した(Scheme 6-2-1)。結果をTable 6-2-1に示す。触媒に

-トルエンスルホン酸(**PTS**)を用いて反応させることで目的とする1:1付加物であるアセタール(**27**)が定量的に得られることを見いだした。

Tableより**PTS**の触媒量に対する顕著な収率の増加は見られなかった。また、触媒にピリジニウム *p*-トルエンスルホナート(**PPTS**)を用いたとき、反応はゆっくりと進行し24時間で収率は48%であった。この結果は、**BnOA**と**BnOH**が回収されたことから、**PPTS**の酸性度が低かったためと説明される。また、反応温度を20℃にした場合やBF₃OEt₂を用いた場合は、アレンそのものの重合が起こり複雑な生成物を与えた。

Scheme 6-2-1



得られた、アセタールの構造は、¹H NMR、¹³C NMRおよびIRにより確認した。すなわち、¹³C NMRでは、99.5 ppmにアセタール炭素のシグナルが、IRでは、1648 cm⁻¹にビニル基、1209, 1025 cm⁻¹にビニルアセタールの吸収が観測されたことから、**27**であることを確認した。

Table 6-2-1 Addition reaction of benzylalchol to benzyloxyallene^{a)}.

Entry	Catalyst	Cat. conc. mol%	Temp. ℃	Time h	Yield %
1	PTS ^{b)}	0.25	-30	2	32
2	↑	↑	-10	2	97
3	↑	1.0	↑	2	96
4	↑	↑	20	2	- ^{c)}
5	PPTS ^{d)}	0.25	-10	2	26
6	↑	1.0	-10	24	48
8	BF ₃ OEt ₂ ^{f)}	0.25	-30	3	- ^{c)}

a) The reaction was carried out in methylene chloride(2.0M).

b) PTS = *p*-toluenesulfonic acid.

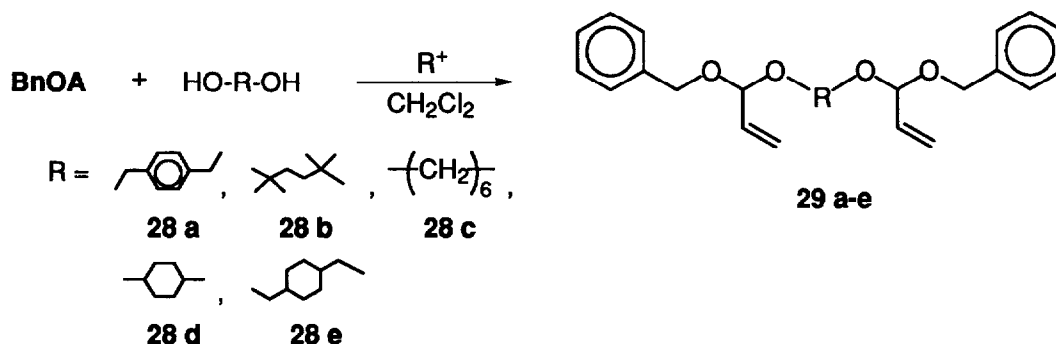
c) A complex mixture.

d) PPTS = pyridinium *p*-toluenesulfonate.

f) BF₃OEt₂ = boron trifluoride etherate.

次にジオールを用いて同様の反応を行った。*p*-キシリレングリコール(**28 a**)、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール(**28 b**)、1, 6-ヘキサンジオール(**28 c**)、1, 4-シクロヘキサンジオール(**28 d**)および1, 4-シクロヘキサンジメタノール(**28 e**) の各ジオールとBnOAとの酸触媒付加反応は、先のBnOAとBnOHの付加反応の条件で行った(Scheme 6-2-2)。その結果、いずれも定量的に 2 : 1 付加物のアセタール(**28 a-e**)が得られることを見いだした(Table 6-2-2)。

Scheme 6-2-2



得られたアセタールの構造は、 ^1H NMR、 ^{13}C NMRおよびIRにより確認した。すなわち、 ^{13}C NMRでは100 ppm付近にアセタールカーボンのシグナルが、IRでは1600~1650 cm^{-1} にビニル基、1200~1250、1100~1150 cm^{-1} にビニルアセタールの吸収がそれぞれ観察されたことから、生成物の構造は29であることを確認した。

Table 6-2-2 Addition reaction of diols to benzyloxyallene^{a)}

Entry	Diol	Yield %
1	p-xylylene glycol (28 a)	97
2	2, 5-dimethyl-2, 5-hexanediol (28 b)	98
3	1, 6-hexanediol (28 c)	97
4	1, 4 cyclohexanediol (28 d)	99
5	1, 4-cyclohexane dimethanol (28 e)	97

a) The reaction was carried out with a catalytic amount of *p*-toluenesulfonic acid (0.25 mol%) at -10 °C for 3 h in methylene dichloride.

6-2-2 酸触媒による1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(BAOMB)と ジオール類との重付加

モデル反応の結果をもとに、1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(BAOMB)とキシリレングリコールとの酸触媒重付加を塩化メチレン(CH_2Cl_2)中で行った(Scheme 6-2-3)。その結果、分子量1600～24700の白色ポリマーが得られた。これらの結果をTable 6-2-3に示す。

Scheme 6-2-3

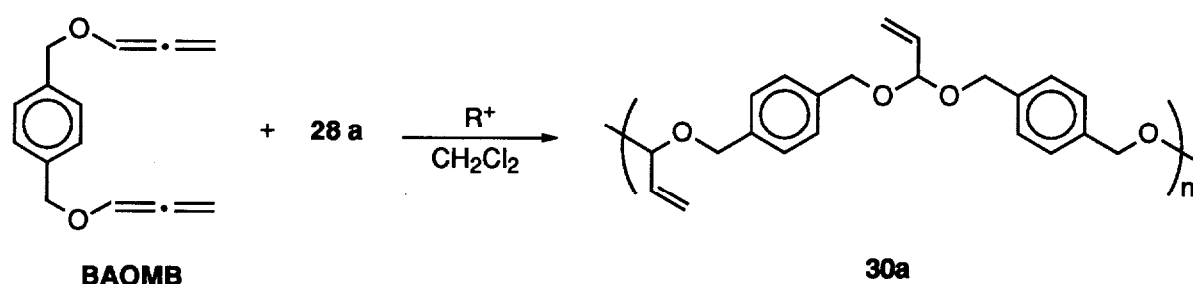


Table 6-2-3 より、Entry 1 を除き可溶性の構造の明確なポリマーが得られ、時間とともにその分子量は増加するが、触媒量の影響はほとんど受けないことがわかった。

これら生成ポリマーの構造は、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IRおよび元素分析により確認した。ポリマーのNMRとIRスペクトルはモデル化合物 **27**、**29 a**のスペクトルとよく一致することから、アレンの内部炭素-炭素二重結合にジオールが重付加したポリアセタール **30 a**であることが確認された(Fig. 6-1, 2, 3)。

つぎに、BAOMBと種々のジオールとの重付加を検討した。しかしながら、ジオール **28 b-e**はほとんど CH_2Cl_2 溶けないため、反応系が不均一となり副反応が起き不溶物が生成した。そこで、一般的なカチオン重合用溶媒に対するこれらのジオールの溶解性を検討したが、いずれも低温では溶解性が悪かった。最終的に溶解性の高いテトラヒドロフラン(THF)を用いて反応を行った(Scheme 6-2-4)。THFはカチオン開環重合しポリエーテルを与えることが知られているが、今回の重合条件ではTHFの重合物は確認されなかった。重付加の結果をTable 6-2-4にしめす。

Table 6-2-3 Polyaddition of **28 a** to **BAOMB**^{a)}.

Entry	Temp. °C	Time h	Catlyst	Cat. conc. %	Yield ^{b)} %	$\overline{M}_n$ ^{c)}
1	-10	2	PTS ^{d)}	0.25	58 ^{e)} (12) ^{f)}	24700
2	-30	2	↑	1.0	52	3200
3	↑	3	↑	↑	64	8900
4	↑	6	↑	↑	81	9300
5	↑	3	↑	5.0	69 ^{g)}	2300
6	↑	3	↑	10.0	71 ^{g)}	3000
7	-10	72	PPTS ^{d)}	1.0	51 ^{g)}	1600
8	-30	6	↑	↑	-	-

a) The polyaddition was carried out under Ar atmosphere in CH₂Cl₂ (1.0 M).

b) Isolated yield.

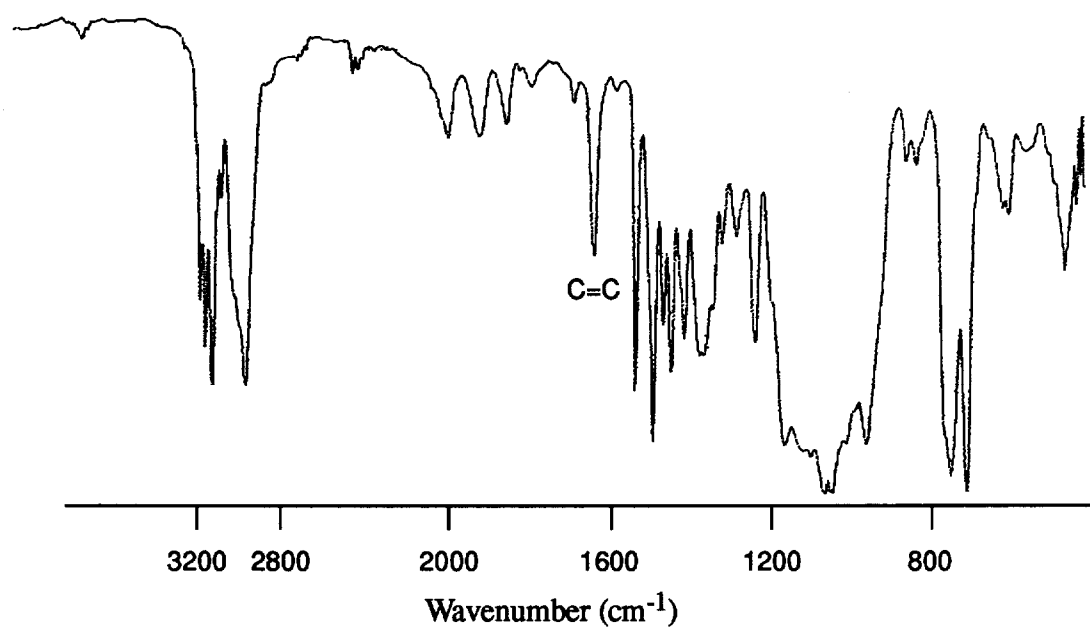
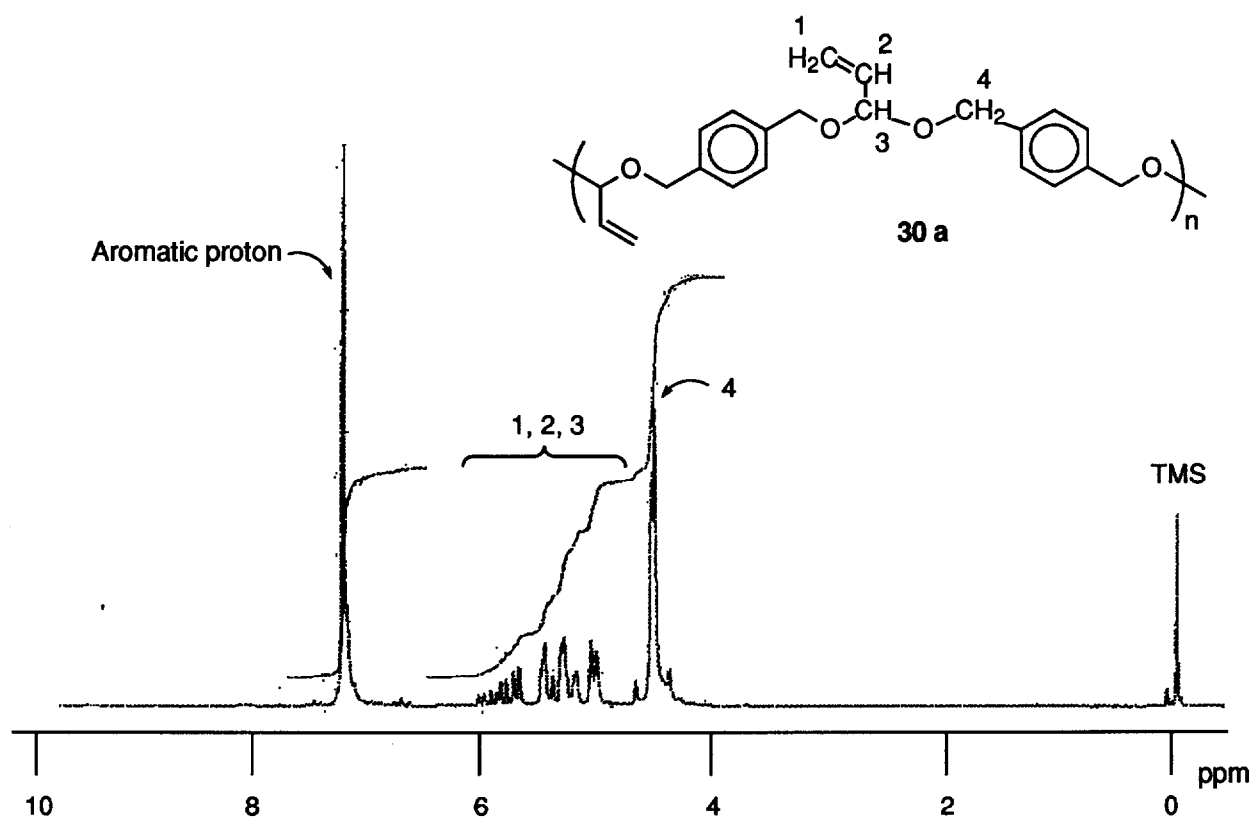
c) $\overline{M}_n$ was estimated by GPC (DMF) based PSt.

d) PTS = *p*-toluenesulfonic acid; PPTS = pyridinium *p*-toluenesulfonate.

e) Structure was confirmed.

f) Crosslinked polymer.

g) Separated by preparative GPC.



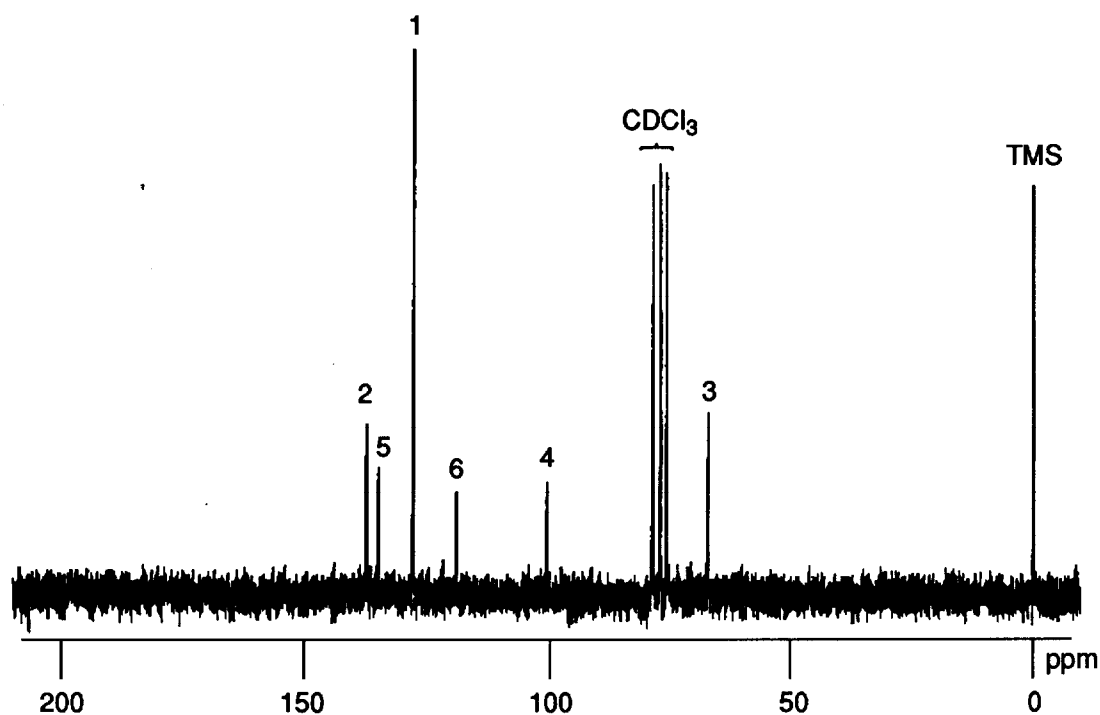
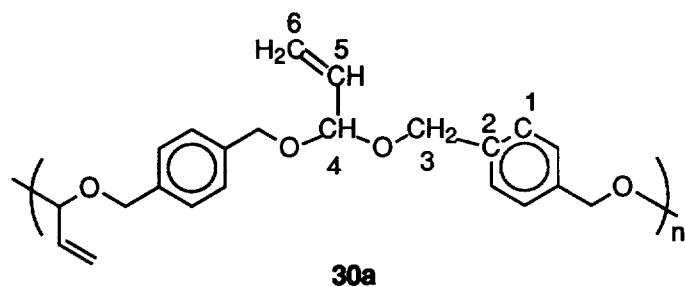


Fig. 6-3 ^{13}C NMR spectrumn (CDCl_3) of **30 a**

Table 6-2-4から明らかなように、この重付加でも**28 a**の場合と同様に時間とともに分子量と収率は増大し、36時間で収率よく対応するポリアセタールが生成した。**28 d**を用いた場合、 -30°C で収率が低いにもかかわらず分子量が非常に高くなり、さらに分子量分布も1.68と広がったことから、分子間で何らかの副反応が進行したと考えられる。実際、ポリマー**30 d**の ^1H NMRスペクトルからアレンユニットが50%を超えること、また、**28 d** が用いたジオール類の中でもっともTHFに溶けにくいことから、系内でのジオール濃度が低かったためにアレンの重合がわずかに起こり、分子量、分子量分布ともに増大したと考えられる。

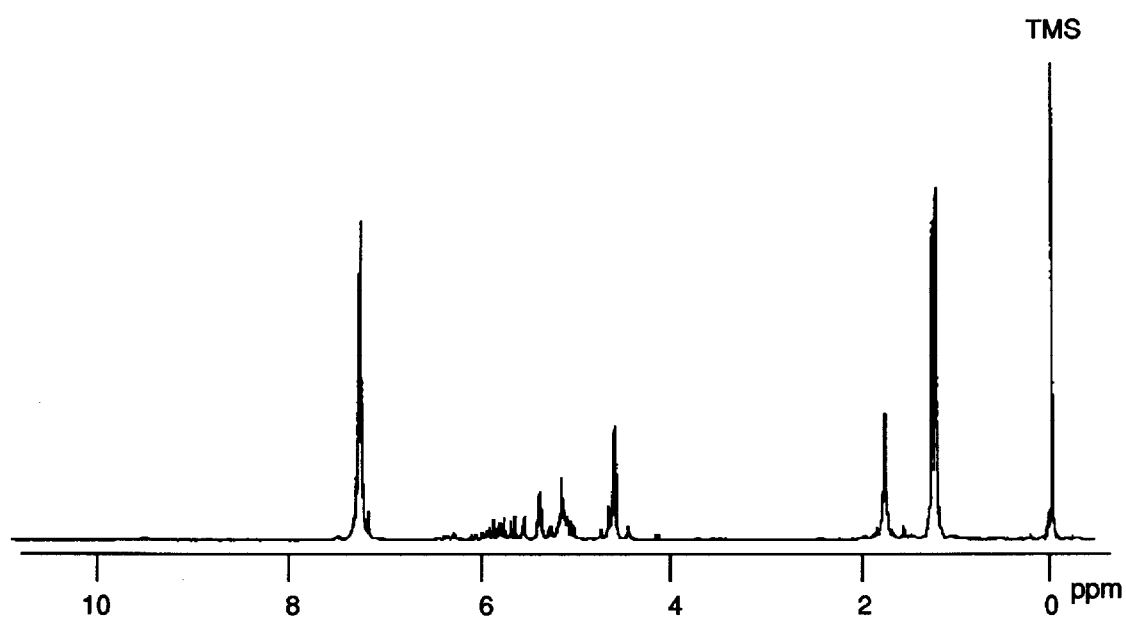


Fig. 6-4 90 MHz ^1H MNR spectrum (CDCl₃) of **30 b**.

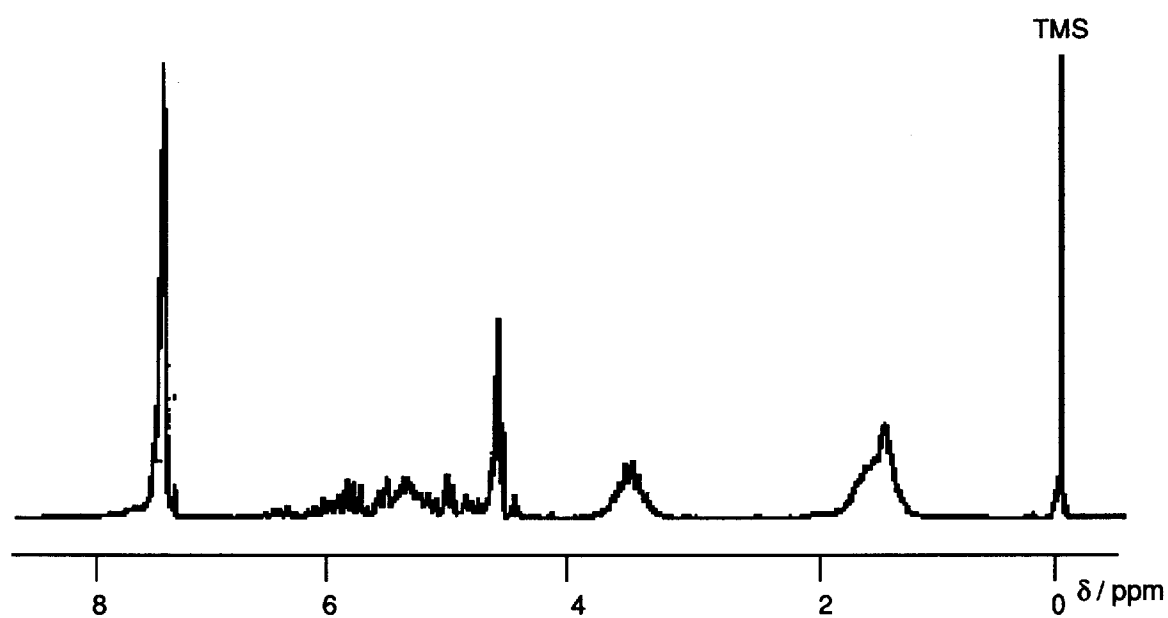


Fig. 6-5 90 MHz ^1H MNR spectrum (CDCl₃) of **30 c**.

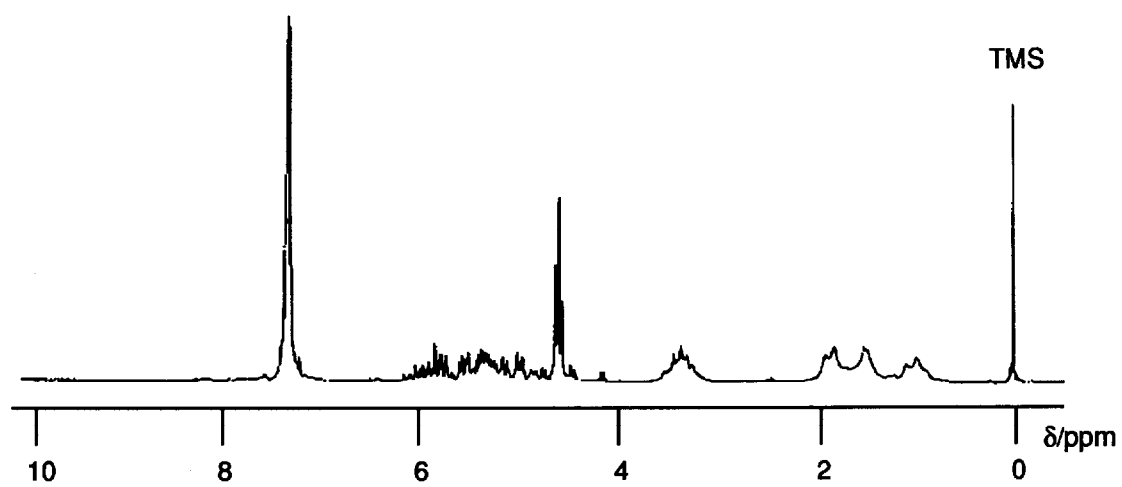


Fig. 6-6 90 MHz ^1H MNR spectrum (CDCl₃) of **30 d**.

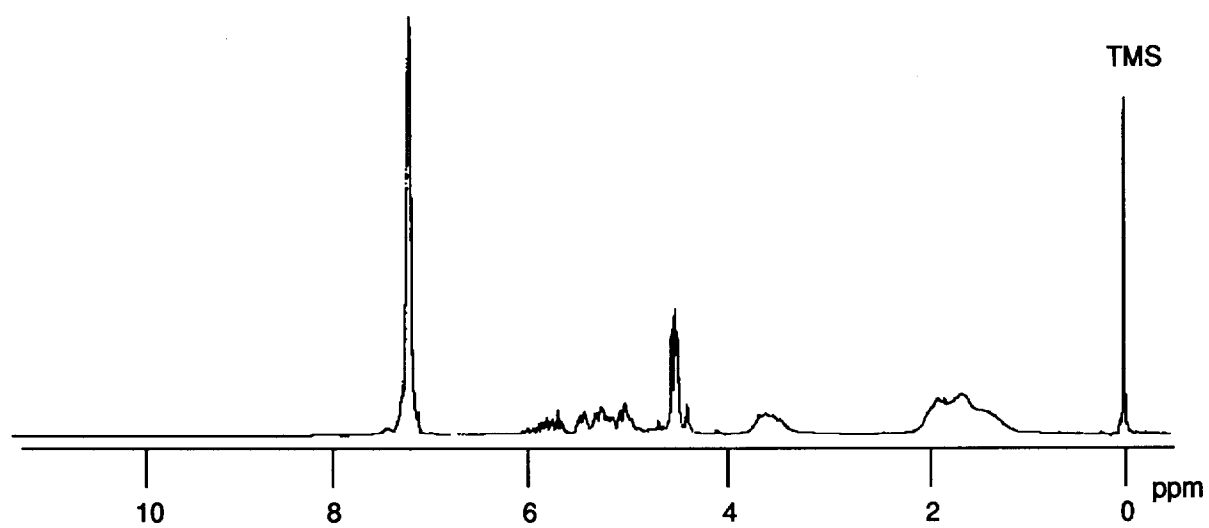


Fig. 6-7 90 MHz ^1H MNR spectrum (CDCl₃) of **30 e**.

6-3 まとめ

本章では、二官能性アルコキシアレン誘導体とジオール類との重付加について検討した。

重付加のモデル反応としてベンジルオキシアレン(**BnOA**)とベンジルアルコールまたはジオール類との反応を行った結果、*p*-トルエンスルホナートを用いて塩化メチレン中で行うことにより、目的とするアセタール化合物が定量的に生成することを明らかにした。1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼン(**BAOMB**)と種々のジオール類との酸触媒重付加はTHF中で行うことにより、低温でも速やかに進行し、主鎖にビニル基がペンダントしたポリアセタールが定量的に得られることを見いだした。

実験の部

反応に使用した試薬、溶媒は以下のものを使用した。

ベンジルアルコール(**BnOH**)およびジオール類は減圧蒸留または単蒸留によって精製した。

溶媒であるベンゼン、THFおよびジエチルエーテルなどは常法に従って精製した。

ベンジルオキシアレン(**BnOA**)とベンジルアルコール(**BnOH**)と付加反応

攪拌装置、コンデンサーおよび温度計を装着した三口フラスコにアルゴン気流下で、PTS(6.0 mg, 0.25 mol%)とBnOH(1.4 g, 13 mmol)を仕込み、-10℃まで冷却後、BnOA(1.9 mg, 13mmol)とCH₂Cl₂(13 mL)溶液を1分間で滴下した。反応終了をGCで確認した後、トリエチルアミンで反応を終了させ、NaHCO₃水溶液で洗浄し、さらに水洗を繰り返し、CH₂Cl₂層を27無水Na₂CO₃で乾燥濃縮後、カラムクロマトグラフィー(中性アルミナ 300メッシュ, *n*-hexane)を用いて精製し**27**を収率97%で得た。

IR (neat) 3296, 2118, 1444, 1276, 1098, 1054, cm⁻¹

¹H NMR (CCl₄): δ 7.08 (s, 10H, aromatic) 6.14–5.10 (m, 4H, H-C-, HC=, =CH₂)

4.60 (s, 4H, -H₂C-)

¹³C NMR (CDCl₃): δ 138.03, 135.04, 128.03, 127.40, 127.18, 118.42, 99.52, 66.52

ベンジルオキシアレン(**BnOA**)とジオール(**28 a~e**)と付加反応

二口フラスコにアルゴン気流下で、PTS(0.25 mol%)とジオール(**28 a~e**)を仕込み、-10℃まで冷却後、当モル量の**BnOA**とCH₂Cl₂(26 mL)溶液を1分間で滴下した。反応終了をGCで確認した後、トリエチルアミンで反応を終了させ、NaHCO₃水溶液で洗浄し、さらに水洗を繰り返し、CH₂Cl₂層を27無水Na₂CO₃で乾燥濃縮後、カラムクロマトグラフィー(中性アルミナ 300メッシュ, *n*-hexane)を用いて精製し**29 a~e**を得た。

29 b

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.28 (s, 10H, aromatic) 6.21–4.67 (m, 12H, $\text{HC}=\text{}$, $=\text{CH}_2$, $-\text{HC}-$, $-\text{H}_2\text{C}-\text{Ph}$) 1.80–1.75 (m, 4H, $-\text{H}_2\text{C}-$) 1.67, 1.23 (2s, 12H, $-\text{CH}_3$)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 138.12, 137.15, 134.94, 127.79, 127.59, 118.86, 100.32, 75.16, 67.17, 35.73, 25.69

29 c

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.33 (s, 10H, aromatic) 6.21–4.41 (m, 12H, $-\text{H}-\text{O}-$, $\text{HC}=\text{}$, $=\text{CH}_2$, $-\text{H}_2\text{C}-\text{Ph}$) 3.76–3.30 (m, 4H, $\text{O}-\text{H}_2\text{C}-$) 1.84–1.47 (m, 8H, C_4H_8)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 138.12, 135.27, 128.39, 127.70, 127.57, 118.50, 100.93, 67.15, 65.61, 29.75, 26.12

29 d

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.32 (s, 10H, aromatic) 6.25–4.56 (m, 12H, $\text{HC}-$, $\text{HC}=\text{}$, $=\text{CH}_2$, benzyl) 3.19–3.17 (m, 2H, $-\text{CH}-$) 2.27–0.91 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 138.10, 134.97, 127.77, 127.62, 127.57, 118.94, 100.30, 71.53, 67.15, 27.90

29 e

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.24 (s, 10H, aromatic) 6.33–5.12 (m, 8H, $\text{HC}-$, $\text{HC}=\text{}$, $=\text{CH}_2$) 4.58 (s, 4H, benzyl) 3.85–3.41 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$,) 2.27–1.11 (m, 10H, $-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 138.25, 138.10, 135.25, 134.95, 127.72, 118.89, 100.87, 71.16, 67.11, 29.50, 25.88

BAOMBとジオール(28 a~e)と重付加

二口フラスコにアルゴン気流下で、PTS(1.0 mol%)と当モルのジオール**28 a~e**を仕込み、 -10°C まで冷却後、そこへ当モル量の**BAOMB**とTHF溶液をゆっくりと注入した。 NH_3/MeOH で反応を終了させ、メタノール中へ沈殿させてポリマーを得た。

Polymer **30 a**

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.03 (s, 8H, aromatic) 6.23–4.90 (m, 8H, $-\text{HC}-$, $\text{HC}=\text{}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$)
4.62 (s, 4H, benzyl)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 137.49, 134.95, 127.83, 118.98, 100.23, 66.89

IR (KBr): 3043, 2923, 1638, 1197, 1081, 941, 852, 791 cm^{-1}

Elemental analysis calcd for $(\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4)_n$: C, 74.98 : H, 6.86

found : C, 73.81 : H, 6.57

Polymer **30 b**

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.32 (s, 4H, aromatic) 6.28–4.82 (m, 8H, $\text{HC}=\text{}$, $\text{CH}_2=\text{}$, $-\text{HC}-$) 4.62 (s, 4H, benzyl) 1.78 (m, 4H, $-\text{H}_2\text{C}-$) 1.27 (d, 12H, $\text{H}_3\text{C}-$)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 138.02, 134.97, 127.79, 119.03, 100.36, 75.25, 67.27, 35.77, 26.05

IR (KBr): 2927, 2852, 1652, 1191, 1079, 924, 881, 759 cm^{-1}

Elemental analysis calcd for $(\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4)_n$: C, 73.30 : H, 8.95

found : C, 73.59 : H, 8.99

Polymer **30 c**

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.32 (s, 4H, aromatic) 6.60–4.39 (m, 12H, $\text{HC}-$, $\text{HC}=\text{}$, $=\text{CH}_2$, $-\text{H}_2\text{C}-\text{Ph}$) 3.52–3.28 (m, 4H, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$) 1.86–1.22 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 138.11, 135.24, 127.72, 118.53, 100.90, 67.14, 65.60, 29.74, 26.12

IR (KBr): 2935, 2865, 1648, 1135, 1016, 937, 848, 808 cm^{-1}

Elemental analysis calcd for $(\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4)_n$: C, 72.26 : H, 8.49

found : C, 72.55 : H, 8.53

Polymer 30 d

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.33 (s, 4H, aromatic) 6.19–4.42 (m, 12H, HC–, HC=, $=\text{CH}_2$, benzyl) 3.89–3.40 (m, 2H, $-\text{CH}-$) 2.24–1.10 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 138.09, 134.97, 127.50, 118.93, 100.31, 71.51, 67.13, 27.87

IR (KBr): 2935, 2863, 1643, 1132, 1035, 935, 809 cm^{-1}

Elemental analysis calcd for $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4)_n$: C, 72.70 : H, 7.93

found : C, 72.98 : H, 7.99

Polymer 30 e

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.31 (s, 4H, aromatic) 6.13–4.45 (m, 12H, HC–, HC=, $=\text{CH}_2$, benzyl) 3.66–3.05 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) 2.09–0.84 (m, 10H, $-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$)

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 138.09, 134.95, 127.65, 118.91, 100.86, 71.15, 61.10, 29.50, 25.89

IR (KBr): 2987, 2863, 1646, 1135, 1035, 935, 808 cm^{-1}

Elemental analysis calcd for $(\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4)_n$: C, 73.71 : H, 8.44

found : C, 74.06 : H, 8.49

文献

- 1) Allenes in Organic Synthesis, H. F. Schuster, G. M. Coppola, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- 2) The Chemistry of Ketenes, allenes and related compounds (Ed., S. Patai), John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 3) K. Griesbaum, W. Naegle, G. G. Wanless, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3151 (1965).
- 4) A. V. Fedorova, A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. USSR*, **31**, 3273 (1961).
- 5) J. Bianchini, A. Guillemonat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1968**, 2120.
- 6) S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **87**, 1179 (1968).
- 7) 高橋 龍也、東京工業大学博士論文 (1990)
- 8) 横澤 勉, 遠藤 剛 : 高分子, **41**, 83 (1992).
横澤 勉, 化学と工業, **44**, 218 (1991)
- 9) E. Sato, T. Yokozawa, T. Endo, *Macromolecules*, **26**, 5187 (1993)
E. Sato, T. Yokozawa, T. Endo, *Macromolecules*, **26**, 5185 (1993)

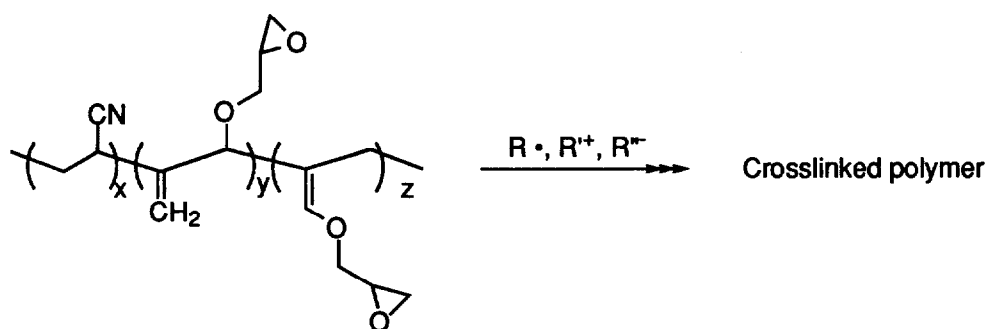
7章 ポリマーの機能特性

7-1 はじめに

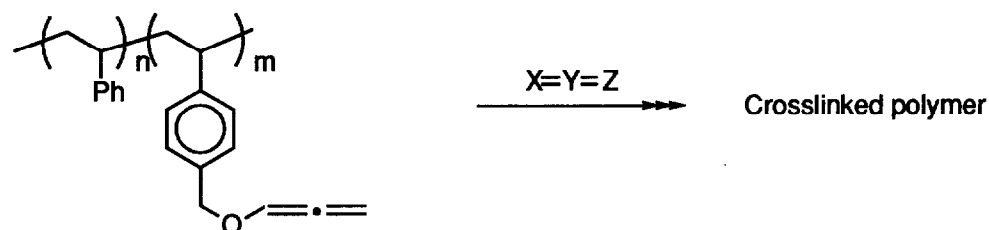
高分子の用途が構造的な材料から機能的な材料へと広がるにつれ、さまざまな機能を賦与したポリマーがつくられてきた。機能性高分子としては、電気的機能をもつ導電性ポリマー、光学的機能をもつ感光性ポリマー、熱的機能をもつ耐熱樹脂などが工業的に製造され、いろいろの分野で使用されている。現在では形状的には単に鎖状ポリマーにとどまらず、星形、球状、ハシゴ状などの分子形態を持つものも合成されている。また、環境問題という観点から、ポリマーの使用後の処理問題が挙げられ、分解性やリサイクル性を持つ機能性ポリマーの研究も活発に行われている。今後も機能性高分子の用途は確実に拡大すると予測されることから、例えば、機能団の導入が容易に行える反応性ポリマーの開発は重要である。

アレンを原料として得られるポリマーには、有用な反応性ポリマーがある。例えば、エポキシ基を有するアレンとアクリロニトリルとの共重合体は、ラジカル的にもイオンのにも架橋させることができる¹⁾ (Scheme 7-1-1)。また、ポリマー側鎖にアレニル基を有するポリマーはクムレン類と容易にカップリングし、双生イオンを経て架橋することができる²⁾ (Scheme 7-1-2)。

Scheme 7-1-1

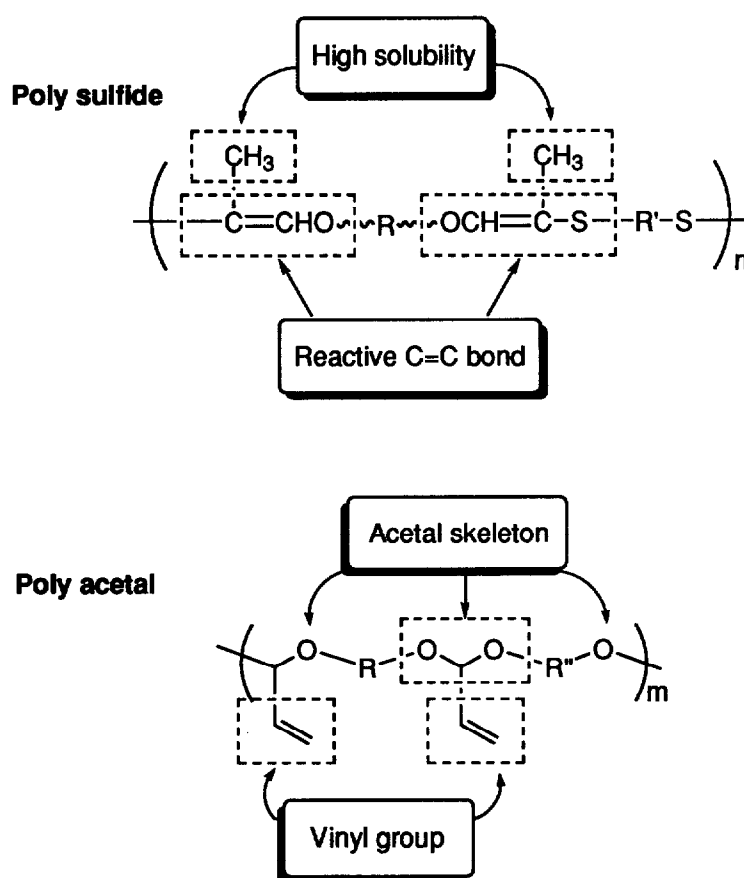


Scheme 7-1-2



本論文では、これまで、重付加という手法を用いた種々の新規ポリマーの合成について述べてきた。二官能性アレンとジチオールとのラジカル重付加では主鎖中に炭素-炭素二重結合を持つポリビニルスルフィドが生成し、ジオールとの酸触媒重付加では、炭素-炭素二重結合が主鎖にペンダントしたポリアセタールが得られることを示した。これらのポリマーの炭素-炭素二重結合やアセタール結合は隣接基の影響により、特徴的な反応性を示すことが期待できる(Scheme 7-1-3)。

Scheme 7-1-3

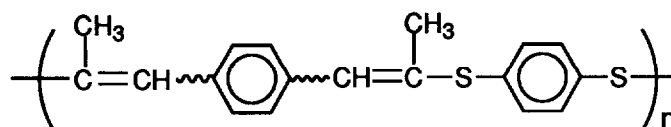
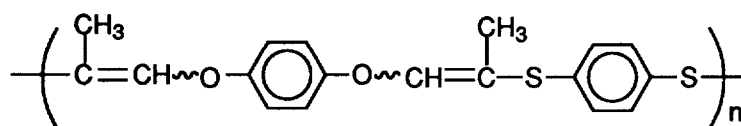


本章では、本研究で得られたいくつかのポリマーの機能性および反応性を検討したのでそれらについて述べる。

7-2 ポリマーの導電性

従来、高分子は電氣的には絶縁体として考えられ、優れた絶縁材料として多方面で使用されている。一方、二重結合と一重結合が交互に並んでいるポリアセチレンは導電性ポリマーとして最も単純な共役二重結合を持ち、ドーピングをすることにより金属的導電性を示すことが白川、MacDiarmidら³⁾によって見いだされて以来、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレンなど導電性を持つ種々のポリマーが開発され、ヨウ素、AsF₅、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)などのドーパントが用いられることで導電性は飛躍的に増すことが明らかにされている⁴⁾。最近では10⁵S/cmを越える金属並の高導電性ポリアセチレンが合成できることが報告された⁵⁾。しかしながら、導電性高分子は高分子自体が酸化劣化しやすく、ドーピングされたものが不安定な場合が多い。また、一般に導電性高分子は不融不溶であり、成形加工上の問題⁶⁾⁷⁾が指摘されている。

先にも述べたように、二官能性アレンとジチオールとの重付加により得られたポリマーの高い溶解性は、この様な問題を解決する一つの特性として期待される。今回合成したポリマー**31**, **32**はポリアセチレンと類似し、ヘテロ原子を含む共役系高分子と考えられることから、それらの導電性を測定した。



その結果をTable 7-2-1に示す。導電率 (σ) はドーパントなしで**31**, **32**はそれぞれ10⁻¹⁰, 10⁻⁹S/cmと絶縁体領域にあったが、ヨウ素をドーピングするとエーテル結合を持つ**31**では10⁻⁶ S/cm構造であったが、ビニルスルフィド構造の共役系高分子として期待される**32**では10⁻² S/cmにまで上昇した。

Table 7-2-1 Electric conductivity^{a)} of the polymer **31**, **32**.

Polymer	Electric conductivity S/cm	
	non doped	I ₂ -doped
31	5.7×10^{-10}	$5.4 \times 10^{-6b)}$
32	3.2×10^{-9}	$5.4 \times 10^{-2c)}$

a) Using ultra high resistance meter.

b) Iodine concentration in mol of I₂ per unit : 0.47 %.c) Iodine concentration in mol of I₂ per unit : 0.37 %.

一般的なポリアセチレンの電気伝導度をTable 7-2-2に示す。ドーピング後の導電率は、白川法⁸⁾により得られたポリアセチレンでは 10^2 S/cmを示し、Naarmann法⁵⁾により得られるものでは 10^3 S/cmを示すことが報告されている。

Table 7-2-2 Electric conductivity of polyacetylene.

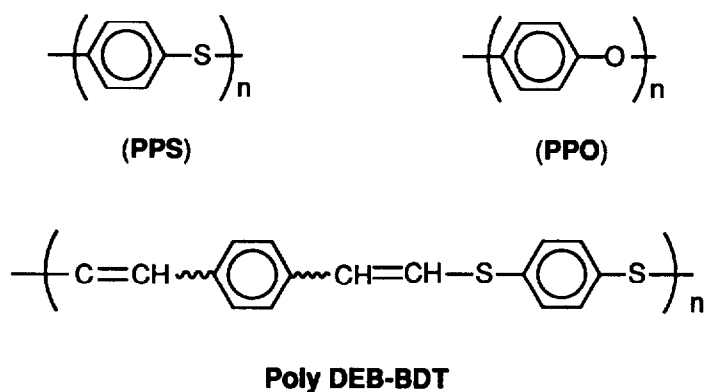
	白川法	Naasmann法	Feast法	Grubbs法
シス含量	0~100	80	トランスリッチ	~70
電気伝導度(S/cm)				
非ドーブ	$10^{-9} \sim 10^{-5}$	10^{-8}	10^{-7}	$< 10^{-8}$
I ₂ ドーブ	160~550	2000	10	50~350

他の導電性ポリマーとして、ポリ

フェニレンスルフィド(PPS)やポリ

フェニレンオキ

シド(PPO)なども五フッ化ヒ素をドーパントに用いることで、 $1.0 \times 10 \text{ S/cm}$ に達することが報告されている⁹⁾¹⁰⁾。また、類似化合物であるジエチニルベンゼンとベンゼンジチオールから得られた不溶性ポリマー(polyDEB-BDT)は 10^{-2} S/cm であることが報告されている¹¹⁾。



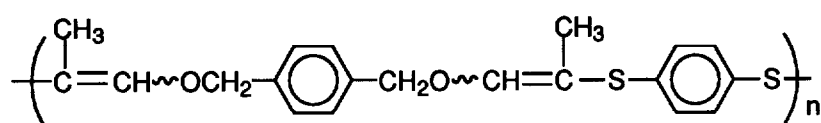
今回合成したポリマーは高導電性ポリアセチレンと比較すると導電性は低いが半導体領域に入ることが明らかとなった。二官能性アレンとジチオールとの重付加により得られるポリマーの特徴であり、高溶解性の原因である側鎖メチル基を持つということ、ならびに立体構造にE,Z両構造が存在することなどが導電率は半導体領域までにしか上がらなかった理由と考えられる。

7-3 ポリマーの屈折率

機能性ポリマーの用途の一つであるオプトエレクトロニクス分野での進展は目覚ましく、とりわけプラスチックレンズは、成形の容易さによる量産性と小形、軽量、安価という利点を生かしメガネ、コンタクトレンズだけではなくCDプレーヤー、ビデオカメラなどに採用されている。これらの光透過性プラスチックは光学ガラスの代替材料として利用され、高機能化、高性能化への合成面からの開発が急速に行われ、とりわけ高屈折レンズの需要は高く新材料として注目されている¹²⁾。

従来からのプラスチックレンズはジエチレングリコールジアリルカーボナート樹脂（屈折率＝1.50）、ポリスチレン（屈折率＝1.59）やポリカーボナート（屈折率＝1.59）があるが、耐薬品性や副屈折等の問題があるため、さらに研究開発が行われ、最近では屈折率が1.70のレンズが上市されるまでに至っている。

高屈折率を得るためには、密度および分子屈折を大きくすれば良く、芳香環、フッ素以外のハロゲン、イオウ原子の導入が効果的である。このような観点から、ビスフェノール¹³⁾やフェニレン樹脂¹⁴⁾にハロゲンやイオウ原子を導入することで、屈折率が1.59～1.66¹⁵⁾の高屈折率レンズを得ている。この様なことから、今回合成したポリマーはベンゼン環、イオウ原子、エーテル結合を持つことから高い屈折率をもつことが予想される。そこでポリマー（31, 32, 33）と対応するモデル化合物の屈折率をアッペの屈折計を用いて測定した。その結果をTable 7-3に示す。



33

Table 7-3 Refractive index of the polymers (**31**~**33**)^{a)}
and model compounds.

Polymer (Model compound)	n_D
31	1.6650
(POPP)	1.5371
32	1.6612
(PPP)	1.5281
33	1.6720
(BOPP)	1.5489

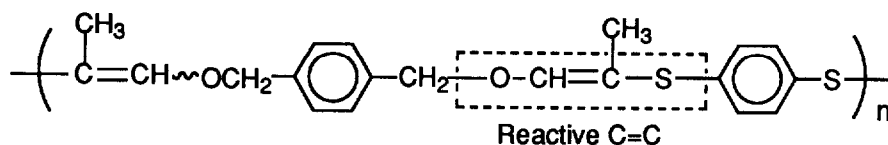
a) Using Abbe's refractometer (ATAGO 1T)

ポリマーの屈折率は、ポリスルフィド構造の**32**が1.66であり、エーテル結合を持つ**31**, **33**は1.67となった。これら屈折率は、モデル化合物においても同様の傾向が観測されることから、予測した通りイオウ原子やベンゼン環の分子屈折による効果が大きく、さらに、**31**, **33**は酸素原子による分子屈折の寄与によりかなり高い屈折率を示したと考えられる。しかしながら、ポリマーの着色や不溶化の問題があり光学材料として用いるには、ポリマー主鎖中の炭素-炭素二重結合への新たな機能団の導入を行うことによりポリマーの安定性を上げることが要求される。

7-4 酸触媒を用いるポリマーの高分子反応

7-4-1 架橋反応

今回合成したポリマー(33)はビニルエーテル構造、ビニルスルフィド構造を持つことから、その炭素-炭素二重結合は非常に電子リッチ（豊富）と考えられ、様々な求電子剤との反応が期待される。

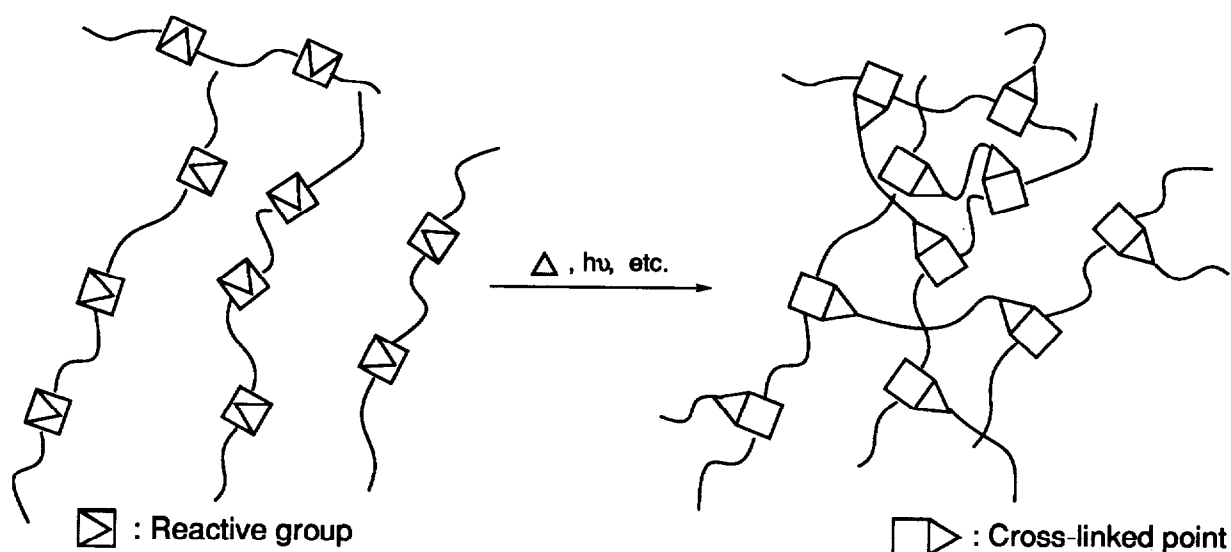


33

可溶性のポリマーが不溶性のポリマーへと物性が大きく変化した架橋ポリマーは、その剛直な性質から、構造材量や接着材料などへ用いられてきた。現在では、架橋ポリマーの研究が進み、その構造や挙動が明らかになるに従って、架橋ポリマーの医学、薬学、電子工学など幅広い分野での応用がなされている¹⁶⁾。

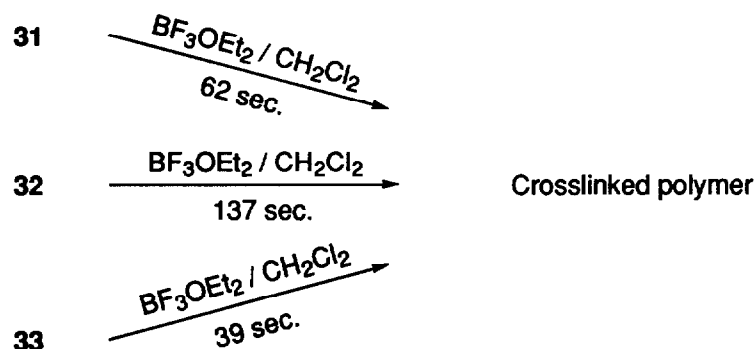
架橋反応はエポキシ基のイオンの反応¹⁷⁾、炭素-炭素二重結合へのジチオールやラジカル付加反応¹⁸⁾、アルデヒドとアミノ基との縮合反応¹⁹⁾など種々の反応がポリマーの構造や目的に合わせて特徴を活かす形で選択されている(Scheme 7-4-1)。

Scheme 7-4-1



そこで、ビニルスルフィド・ビニルエーテル構造をもつポリマー**33** ($\overline{M}_n=2700$) を塩化メチレン中、室温で BF_3OEt_2 で処理した結果、1分以内に架橋体が定量的に得られた。同様に**31** ($\overline{M}_n=2600$)、**32** ($\overline{M}_n=3000$) を用いて行った結果、架橋体はそれぞれ収率97%、96%で得られた(Scheme 7-4-2)。

Scheme 7-4-2

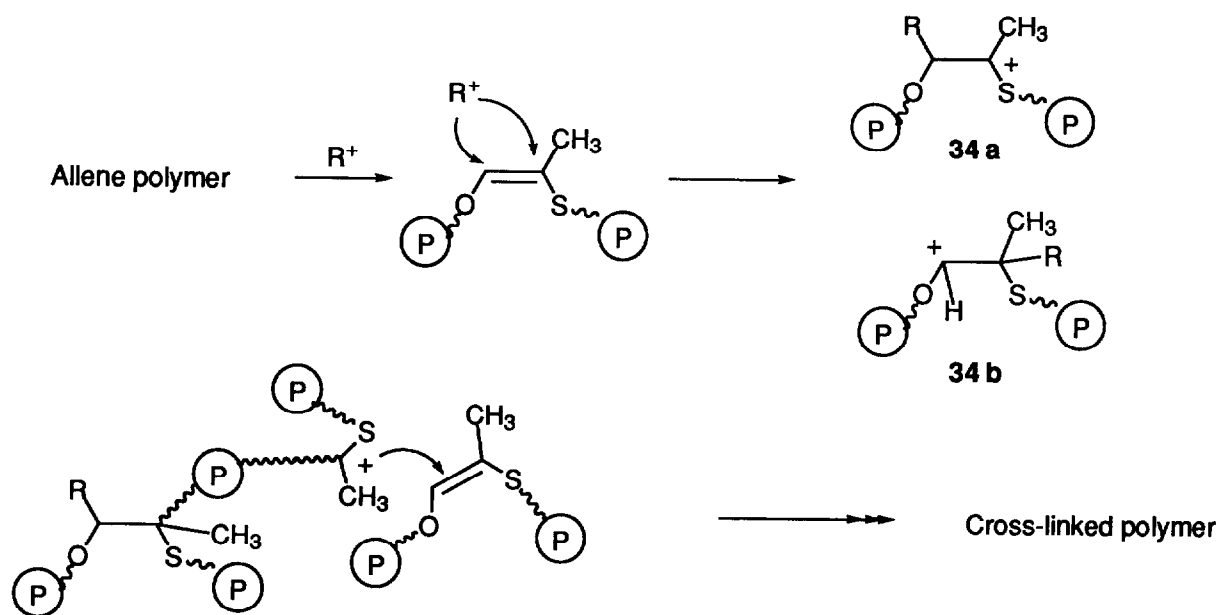


架橋体の構造は、そのIRの 1640 cm^{-1} 付近の吸収が消失したことから、主鎖中の炭素-炭素二重結合の重合によって架橋し不溶化したと考えられる。

ポリマーの炭素-炭素二重結合の反応性は、隣接する原子の性質に依存するため、ビニルエーテル構造を有するものの方が求電子反応性は高くなり、ポリマーの自由度が低いものほど反応性は低下する。即ち、 $-\text{PhCH}_2\text{OCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{S}-\text{Ph}- > -\text{PhOCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{S}-\text{Ph}- > -\text{PhCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{S}-\text{Ph}-$ となると考えられる。実際、反応の目安としてスターラーバーの回転速度を一定にしスターラーバーの回転が停止するのに要した時間は、**33**で39秒、**31**で62秒、**32**では137秒であった。この事実はポリマーの予想した反応性とよく合致する。

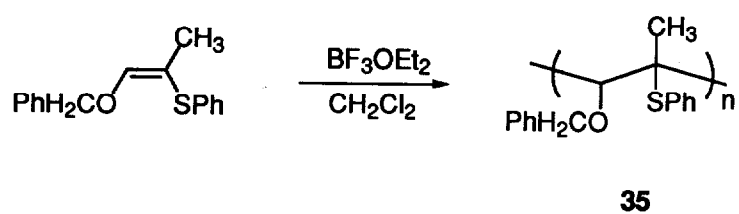
ビニルエーテル類はカチオン重合することがよく知られていることから、架橋のメカニズムは(Scheme 7-4-3)、開始種が炭素-炭素二重結合の π 電子に接近し、O原子側の炭素(**34 a**)もしくはS原子側の炭素(**34 b**)と結合しカチオンを生成することでビニル重合が起こり、分子間、分子内で反応を繰り返すことにより架橋体が生成したと考えられる。

Scheme 7-4-3



実際、ポリマーのモデル化合物 (**BOPP**)を同条件下で反応させると、分子量 2000 のポリマーが得られた(Scheme 7-4-4)。生成物はビニル基の重合によるポリマー(**35**)と考えられることから、架橋反応のメカニズムはビニル重合のメカニズムあると考えられる。

Scheme 7-4-4

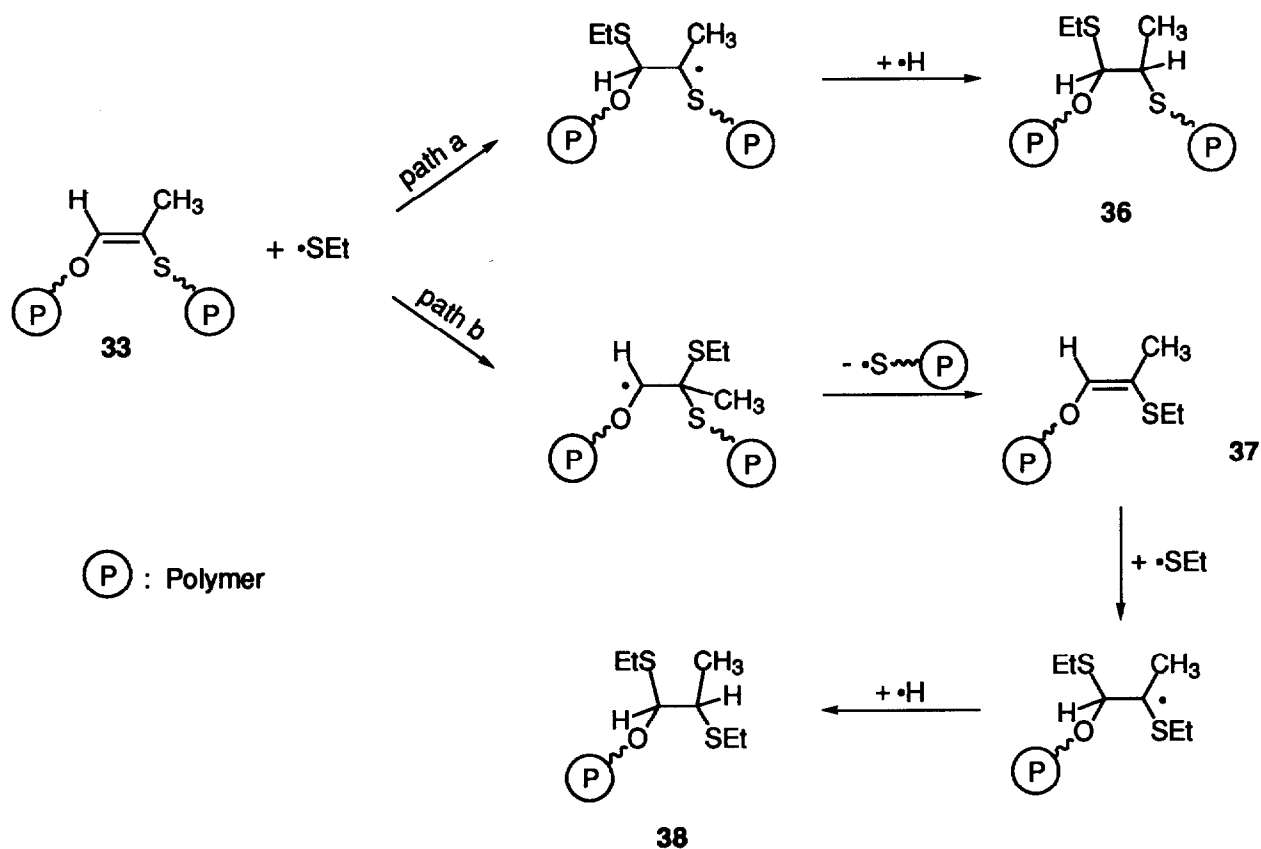


7-4-2 ラジカル反応

2章で述べたように、ベンジルオキシアレンとベンゼンチオールとの付加反応により得られる**BOPP**は、脂肪族チオールであるエタンチオールと付加反応を起こし**BEPP**を与え、さらには、 $\cdot\text{SPh}$ が脱離し、EtS基に置換した**BDEP**を与えることを述べた。この様に、脂肪族のチオールは、生成した炭素-炭素二重結合へさらに付加することを明らかにした。この反応をポリマー主鎖の炭素-炭素二重結合に応用することができれば、ポリマーへのチオール類のラジカル付加反応が進行すると予想される。

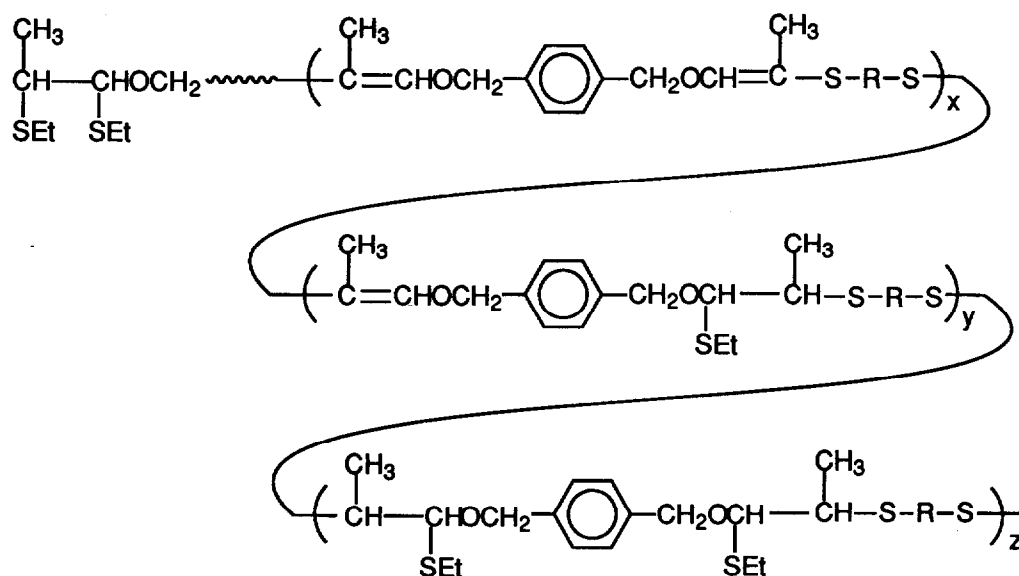
モデル反応の知見から、EtSHの付加は、path aもしくはpath bで進行すると予測される(Scheme 7-4-5)。path aに従い付加が進行すれば、主鎖中の炭素-炭素二重結合へEtS基が導入された構造の**36**が生成する。一方、path bで進行する場合は、主鎖切断を伴った**37**を生成し、さらに、EtSHの付加が付加した**38**が生成する。付加反応の比率は、モデル反応に従いpath a : path b = 41 : 16となると予測される。

Scheme 7-4-5



これらの予測をもとに、ポリマー33と過剰量のエタンチオールとをベンゼン中、ラジカル開始剤(AIBN)存在下、60℃で反応させた。その結果、可溶性ポリマーが得られた。得られたポリマーの構造は、 ^1H NMRにおいて2.81~2.48 ppm、1.47~1.12 ppmにエチル基のシグナルが観測されることから、主鎖中の炭素-炭素二重結合へEtSHが付加した構造と考えられる。炭素-炭素二重結合の減少率は、7.17 ppm付近の芳香族プロトンと6.58 ppm付近のビニルプロトンの積分値より算出すると10%となった。これに対して、エチル基のメチルプロトンの積分値からSEt基の導入率を算出すると12%であること、さらに、ポリマーの分子量が5500から4800へと減少したことから主鎖中のビニルスルフィド結合にEtS $\cdot$ が付加し $\cdot\text{SPh-polymer}$ が脱離し主鎖切断が起こった後、さらにEtSHが付加するpath bも競争して起っているものと考えられる (Scheme 7-4-6)。末端の構造は、初めは37であると考えられるが、末端であることから高分子効果は得られにくく、すぐに、 $\cdot\text{SEt}$ の攻撃を受けて38の構造になると考えられる。実際、37のビニルプロトンのシグナルが ^1H NMRでは観測されなかった。

Scheme 7-4-6



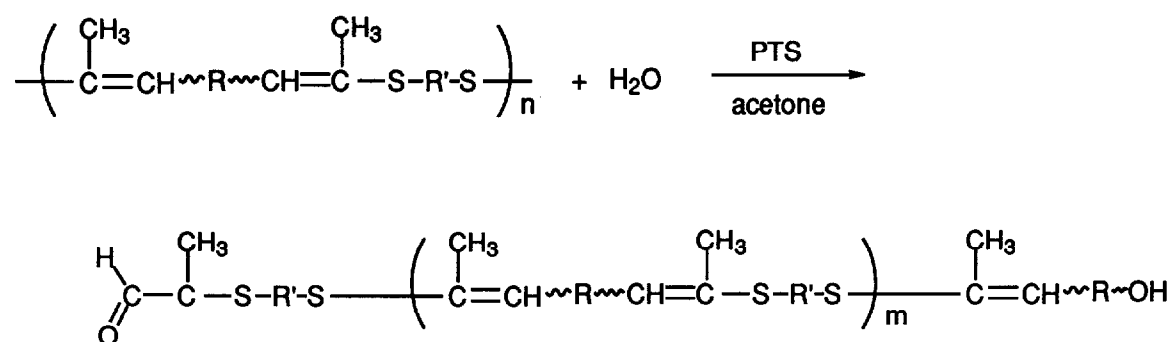
これらのことから、高分子反応における $\cdot\text{SEt}$ の攻撃の比はpath a : path b = 4 : 1 となった。モデル反応から予測した反応比 41 : 16 と比較するとpath bで進行する反応割合は少ない。これは、EtSHがポリマーへ付加する場合、 $\cdot\text{SEt}$ の攻撃はより立体障害が少なく、しかも生成するラジカルが三級となるO原子側の炭素に起こりやすいと考えらる。

7-4-3 酸触媒による主鎖切断反応

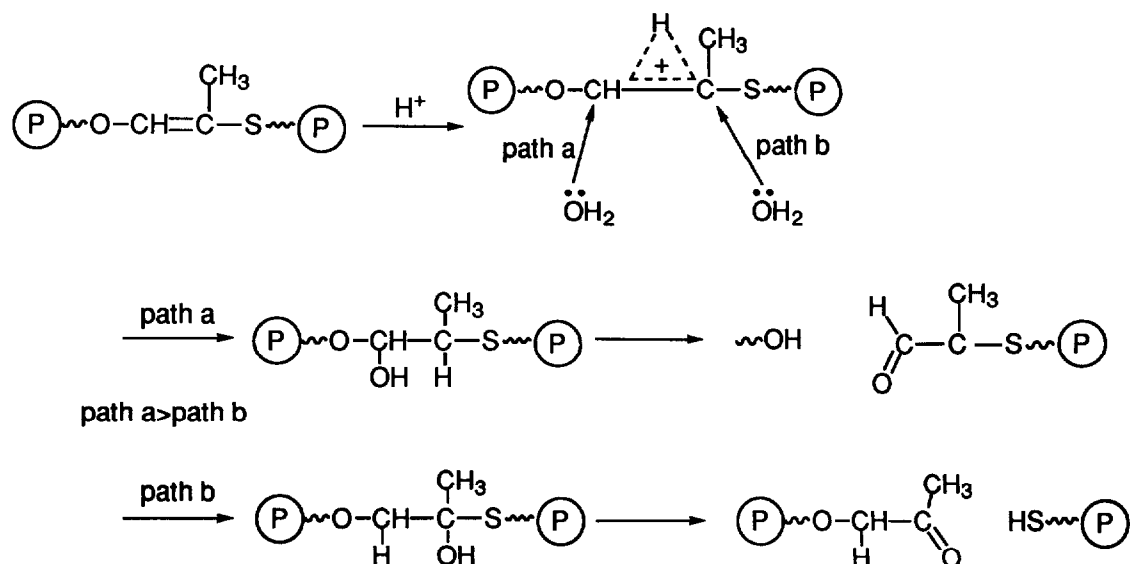
資源・エネルギーに加えて環境問題から急増する不要になったポリマーの処理が問題となっている。埋め立てても減容化せず、燃やせば高熱を発し有害なガスを排出するなどの理由により円滑な処理が求められている。最近では、生分解性、光分解性ポリマーが脚光を浴び応用研究がかなり進んでいる。また、不要ポリマーの再利用という観点から、同種類のポリマーを熔融再加工する方法、数種のを混ぜて行う複合再生等が挙げられるが、再生品の品質上、選別、異物分離、輸送コストの問題から現状では主に焼却発電の燃料源として使われている。しかしながら、ポリマーを低分子状まで完全に分解することができるのであれば、このような問題は解決される。本項ではポリマーのリサイクル性ということに着目し、今回合成したポリマーの分解性を検討を行った。

ビニルエーテル・ビニルスルフィド構造をもつポリマー**33** ($M_n = 5500$) をアセトン中、*p*-トルエンスルホン酸(PTS)存在下室温で24時間反応を行った結果、収率82%、分子量1700に減少したポリマーを得た。生成ポリマーの構造には、 ^1H NMRでは9.9 ppmのシグナル、IRでは 1718cm^{-1} に吸収があることから、ポリマー末端はアルデヒド構造と考えられる(Scheme 7-4-7)。

Scheme 7-4-7



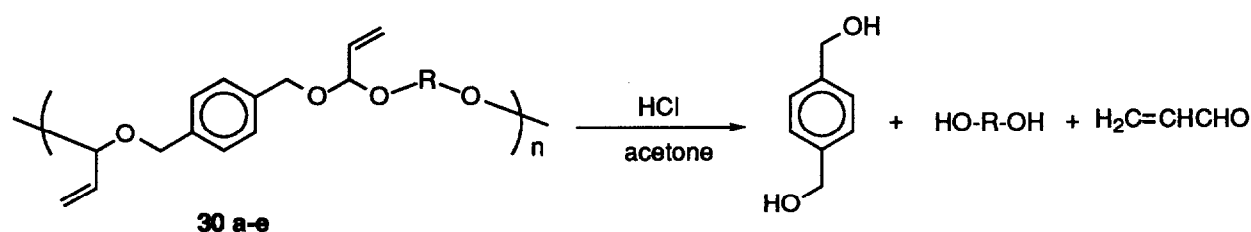
Scheme 7-4-8



分解はモデル化合物を同条件下反応させたところ、ガスクロマトグラフィー(GC)によりベンジルアルコールの生成を確認したことから、主鎖中の炭素-炭素二重結合に H_2O が付加し主鎖が切断されたものと考えられる(Scheme 7-4-8)。

次に、アセタール構造を持つポリマー**30 a~e**を用いて室温でアセトン中、0.1 M塩酸で処理したところ、速やかなポリマーの分解が認められた。反応生成物をGCおよび ^1H NMRスペクトルにより分析したところ、原料のジオールとキシリレングリコールおよびアクロレインであることがわかった(Scheme 7-4-9)。

Scheme 7-4-9

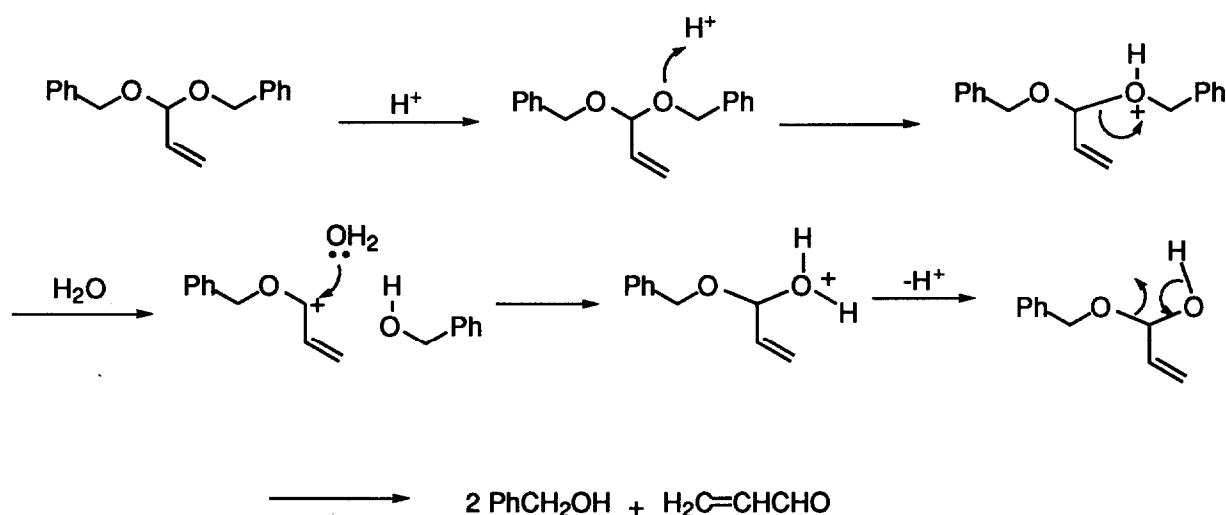


ポリマー**30 a**の場合を例にとると、反応後の生成物の ^1H NMRスペクトル(Fig. 7-2)には9.41, 6.30 ppmにアクロレインのシグナル、7.21, 4.59 ppmに

-キシリレングリコールのシグナルがそれぞれ観測された。このことから、アセタール骨格を持つポリマーは、酸触媒により主鎖が完全に切断され、原料ジオールとアクロレインに定量的に分解されることがわかった。

ポリマーの分解のメカニズムを明らかにするために、モデル化合物(**27**)の加水分解を同条件で行った。その結果、GCにより1モルのアクロレインと2モルのベンジルアルコールの生成が確認された。さらに、 ^1H NMRからもそれらの生成物を確認された。従って**33**の場合も反応は、通常のアセタールの加水分解と同じ機構で進行し、ジオールとアクロレインに分解されたと考えられる(Scheme 7-4-10)。

Scheme 7-4-10



このように今回合成したアセタール構造をもつポリマーは容易に分解し出発原料へと再生されることから、前述したようにリサイクルポリマーとしての可能性を持っており、今後の応用研究が期待される。

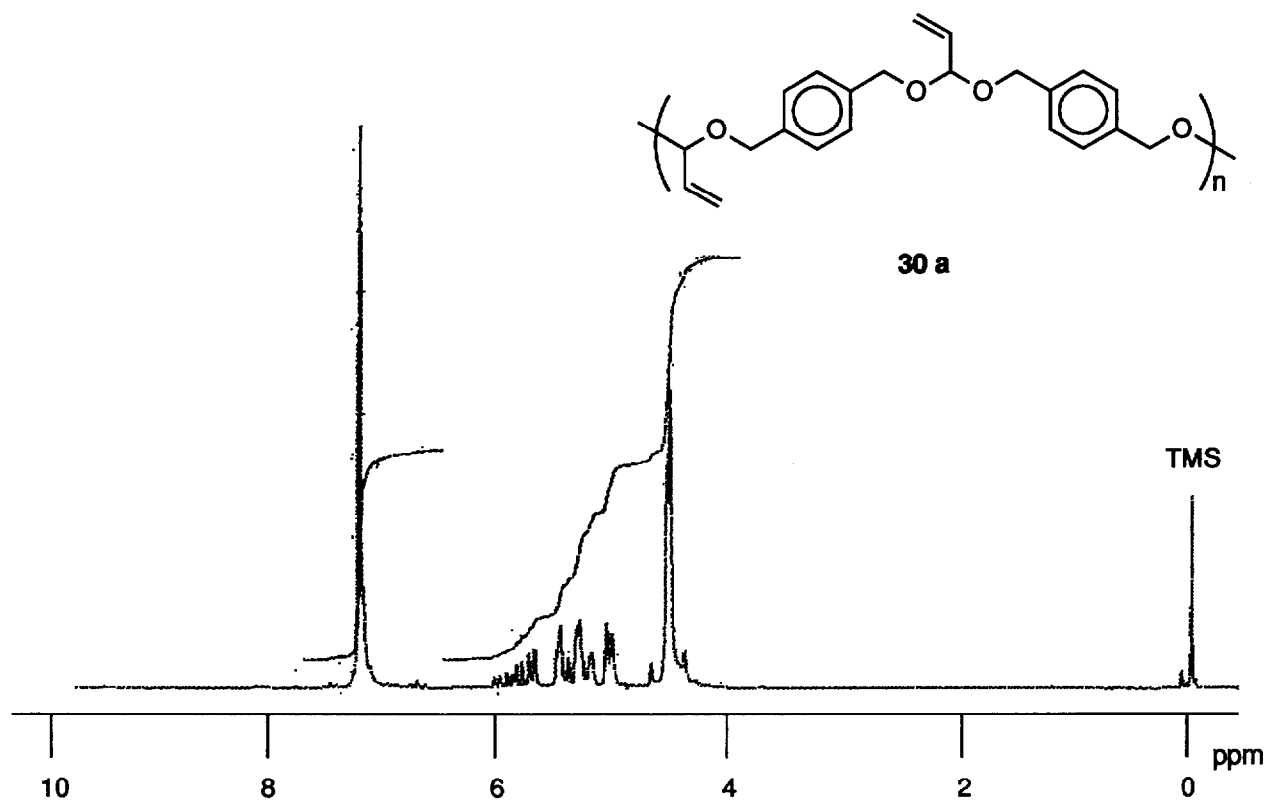


Fig. 7-4-1 90 MHz ^1H NMR spectrum (CDCl_3) of **30 a**.

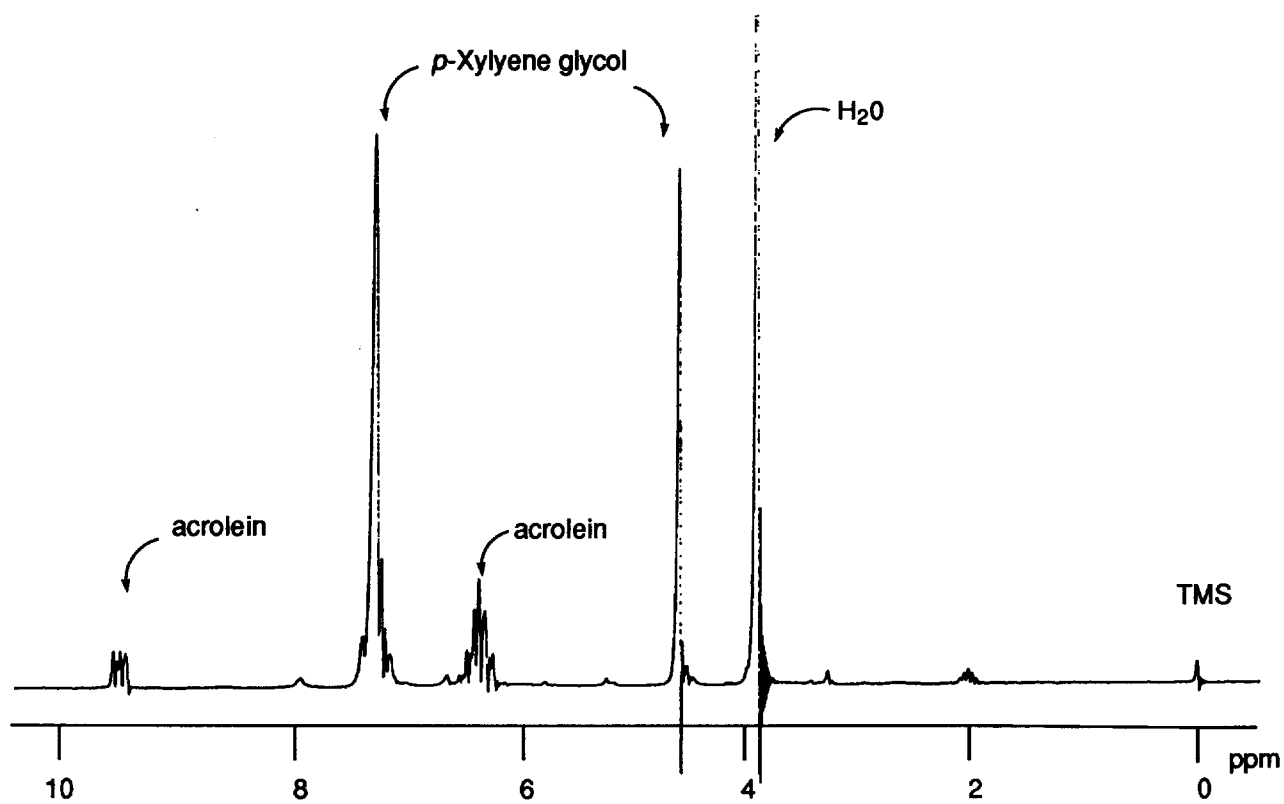


Fig. 7-4-2 60 MHz ^1H NMR spectrum (d_6 -acetone) of hydrolysis compounds from **30 a**.

7-5 まとめ

BAOMB, BAOB, DABとジチオールから合成したポリマーの特性を明らかにする目的で様々な検討を行った。電気伝導度はポリマー**32**の場合、ヨウ素ドープ後は $\sigma=10^2 \text{ S/cm}$ となり半導体領域の導電性を持つことがわかった。屈折率はポリマー**31**で1.67、ポリマー**32**で1.66、ポリマー**33**で1.67と非常に高いことを明らかにした。また、反応性ポリマーとしての評価を行った。ポリマーへのエタンチオールのラジカル付加反応ではEtS基の導入が可能であること、酸触媒架橋反応ではアレン誘導体の構造に応じた反応性で速やかに不溶化することを示した。さらに、主鎖が温和な条件で加水分解することを明らかにした。また、ジオールとの重付加により得られたポリアセタールは容易に加水分解し、原料のジオールに完全に分解するリサイクルポリマーとなることを明らかにした。このようにアレンを原料とするポリマーには様々な可能性があることがわかった。

実験の部

ポリマー(31、32、33)の架橋反応

フラスコにアルゴン気流下、ポリマー(31、32、33)(200 mg)の CH_2Cl_2 (1.0 mL)溶液を仕込み、攪拌しながら室温で BF_3OEt_2 (5.0 mol%)の CH_2Cl_2 (1.0 mL)溶液を注入した。スターラーバーが停止後、トリエチルアミン(Et_3N)数滴を加えて反応を終了させ、反応液を炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後、分液ろ過後、不溶物を取り出した。不溶物は CH_2Cl_2 によるソックスレー抽出後、収率96～97%で架橋体として得た。

Crosslinked polymer from polymer 33

IR (KBr): 2875, 1457, 1220, 1167, 1042, 758 cm^{-1}

BOPPのカチオン重合

良く乾燥したフラスコにアルゴン気流下、BOPP(128 mg, 0.5 mmol)と CH_2Cl_2 (2.5 mL)仕込み、室温で BF_3OEt_2 (3.5 mg, 5.0 mol%)の CH_2Cl_2 (2.5 mL)溶液を注入した。 Et_3N 数滴を加えて反応を終了させ、反応液を炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後、少量の CH_2Cl_2 を加え、さらに数回水洗し、 CH_2Cl_2 溶液をメタノール中へ投入することで目的のポリマーを収率78%で得た。

Poly-BOPP

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.28–6.15 (br, 10H, aromatic) 4.88–4.30 (br, 3H, $-\text{H}_2\text{C}$, $-\text{HC}$)

1.88–1.51 (br, 3H, H_3C)

IR (KBr): 2965, 1432, 1115, 1053, 754 cm^{-1}

ポリマー33のラジカル反応

アンプル管に33(232 mg, 0.5 mmol)とAIBN(8 mg, 10 mol%)を仕込み、充分アルゴン置換した後、アルゴン気流下でエタンチオール(273 mg, 4.4 mmol)とベンゼン(5.0 mL)

溶液を加え、脱気封管後、60℃で12時間反応させた。ポリマーはヘキサンに沈殿させて収率86%で得た。

IR (KBr) 2983, 2927, 2867, 2918, 1641, 1265, 1158, 1074, 811 cm^{-1}

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.45–6.88 (br, 8H, aromatic) 6.66–6.48 (br, 2H, $-\text{HC}$) 5.05–4.28 (br, 5H, $-\text{H}_2\text{C}$, $\text{O}-\text{HCSEt}$) 2.81–0.97 (br, 17H, $-\text{H}_3\text{C}$, $-\text{HCSEt}$, $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$)

ポリマー(33)の分解反応

フラスコにポリマー33 (200 mg) とアセトン (1.0 mL) とを仕込み、室温でPTS (0.02 mmol) と1滴の水を加え反応を行った。反応終了後、大量の水中へ投入し、 CH_2Cl_2 抽出し、さらに水洗後、 CH_2Cl_2 層を MgSO_4 により乾燥濃縮後、ヘキサンにて沈殿させ収率82%で得た。

酸触媒によるBOPPの加水分解反応

フラスコにBOPP (128 mg, 0.5 mmol) とアセトン (1.0 mL) とを仕込み、室温でPTS (0.02 mmol) と1滴の水を加え反応を行った。反応はGCにより追跡し、トリエチルアミンにより反応を終了させた後、大量の水を加え、 CH_2Cl_2 抽出し、さらに水洗後、 CH_2Cl_2 層を MgSO_4 により乾燥濃縮後、濃縮し収率91%で分解物を得た。

ポリマー(30)の分解反応

フラスコにポリマー30 (0.2 mmol) とアセトン (1.0 mL) 仕込み、室温で0.1 Mの塩酸を加えた。反応終了後、大量の水を加え、エーテル抽出し、さらに水洗後、エーテル層を MgSO_4 により乾燥濃縮後、分解物を得た。反応はGCにて追跡し、アクロレインを定性的に確認し、その他のジオール類はNMRより収率を算出した。

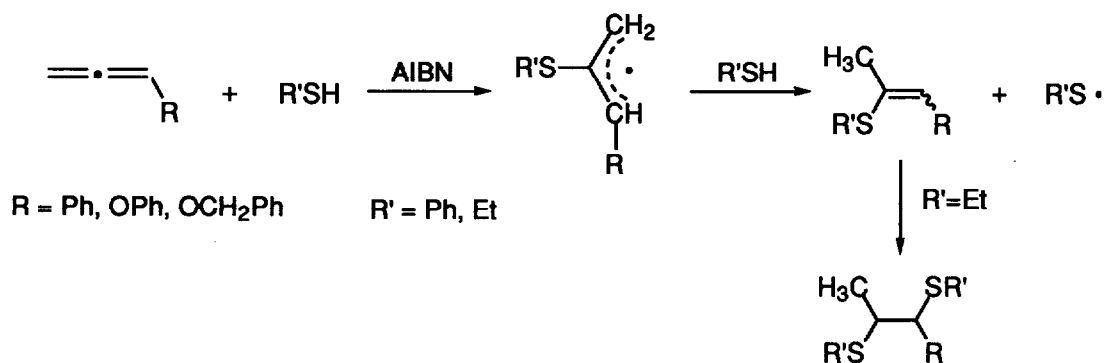
文献

- 1) J. Mizuya, T. Yokozawa, T. Endo, *J. Polym. Sci., Pat A, Polym. Chem.*, **26**, 3119 (1988).
- 2) J. Mizuya, T. Yokozawa, T. Endo, *Macromolecules*, **23**, 4724 (1990).
- 3) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. J. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5098 (1978).
- 4) 導電性高分子材料：シーエムシー (1983).
- 5) H. Haarman, N. Theophilou, *Synth. Metals*, **22**, 1 (1987).
- 6) M. Sato, M. Tanaka, K. Kaeriyama, *Synth. Metals*, **18**, 229 (1987).
- 7) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, M. Hirooka, *Polym. Commun.*, **28**, 140 (1987).
- 8) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
- 9) J. F. Rabolt, T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, J. R. Reynolds, G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 347.
- 10) R. R. Chance, L. W. Schacklett, G. G. Miller, D. M. Ivory, J. M. Sowa, R. L. Ehsenbaumer, R. H. Baughman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 348.
- 11) E. Kobayashi, T. Ohashi, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **187**, 2525 (1986).
- 12) プラスチックレンズの製造と応用：遠藤 剛、吉田晴雄 監修, シーエムシー (1989).
- 13) 特開63-191812.
- 14) 特開63-191813.
- 15) 特開61-167901.
- 16) 山内愛造、廣川能嗣：機能性ゲル（高分子学会編）共立出版 (1990).
- 17) C. C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4787 (1956).
- 18) W. P. Hall, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1466 (1943).
- 19) R. H. Michel, W. A. Murphey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 617 (1963).

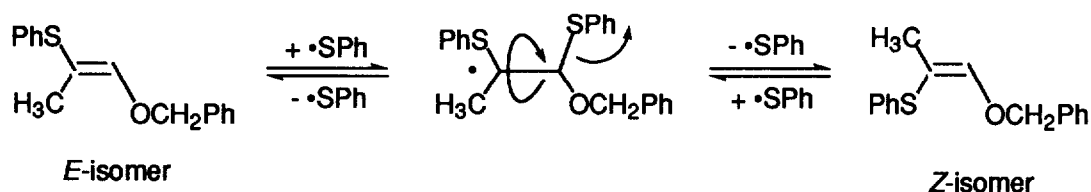
8 章 総括

本研究は、アレン誘導体のもつ高い重合能を活かした新しい反応性高分子・機能性高分子合成に関する研究の一環として、二官能性アレンの重付加を利用した新しい高分子合成を目的として行われたものであり、アレン類に対するチオール付加反応の詳細を明らかにするとともに、新規な二官能性アレン誘導体の合成法を確立し、チオールおよびジチオールとの重付加反応による主鎖に反応性の炭素-炭素二重結合を持つ新しい高分子の合成とその反応および機能について検討したものである。

2 章では、アレン誘導体とチオールとのラジカル付加反応について詳しく述べた。付加反応は過剰量のチオールを用いることで、その特徴が明らかとなった。即ち、ベンゼンチオールを用いた場合は 1 : 1 付加物のみを与えるが、エタンチオールを用いた場合は 1 : 1 付加物にさらにエタンチオールが付加したジチオエーテル（1 : 2 付加物）が主生成物として生成することがわかった。

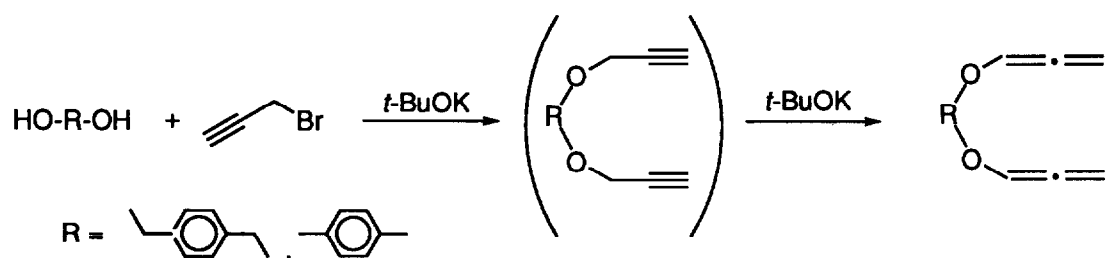


また、ベンゼンチオールの付加により生成した 1 : 1 付加物には *E-Z* 異性体が存在し、フェニルチオラジカルの付加・脱離を繰り返すことで *E/Z* 比 1/9 で平衡に達することを明らかにした。

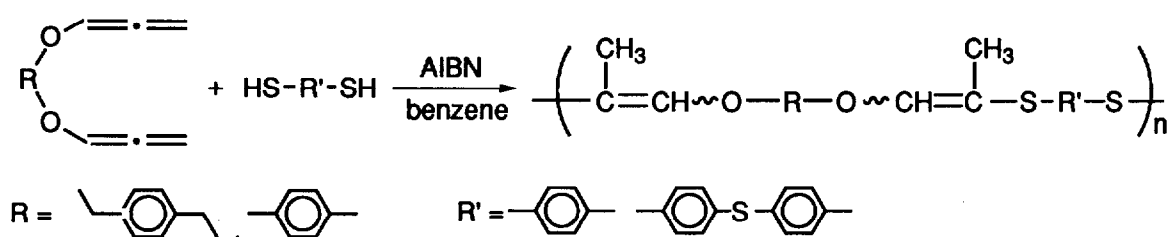


3 章では、新規二官能性アレニルオキシ誘導体の合成法の確立とジチオール類とのラジカル重付加について述べた。合成法は、塩基に *t*-BuOK を用いることで前駆体のジプロパ

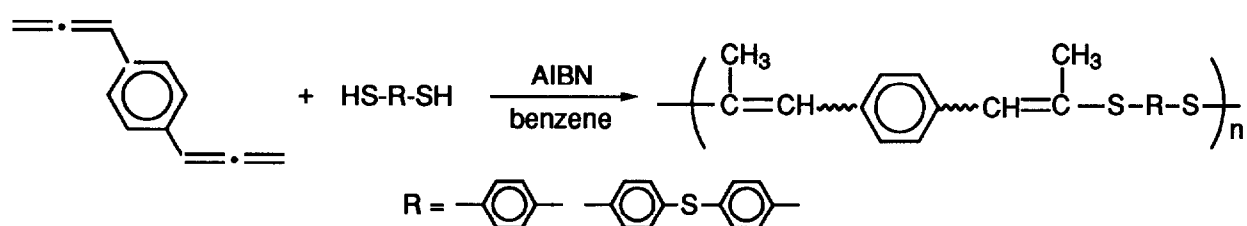
ルギルエーテル体を単離せずにone-potで行う方法で、ジアレニルオキシ化合物を収率よくかつ安全に合成できることを示した。



ジチオール類との重付加は芳香族ジチオールを用いた場合は効率良く進行し、分子量1万程度のポリマーを定量的に与えた。しかし、脂肪族ジチオールを用いた場合は環化生成物や架橋体ができ、重合反応には利用しにくいことがわかった。また、生成したポリマーはこれまでのアレンを原料としたポリマーとは異なり、主鎖中のみに炭素-炭素二重結合を持ち、その幾何構造はチイルラジラルの存在下で異性化ことを明らかにした。

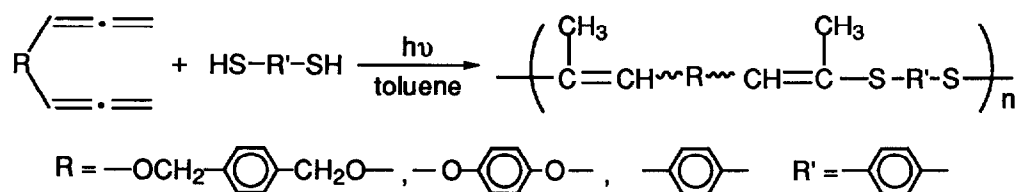


4章では、共役系ポリマーへの展開として、1,4-ジアレニルベンゼンの合成とジチオール類との重付加について述べた。重付加は効率よく進行し、主鎖中にビニルスルフィド構造を持つ黄色のポリマーが定量的に生成することを明らかにした。

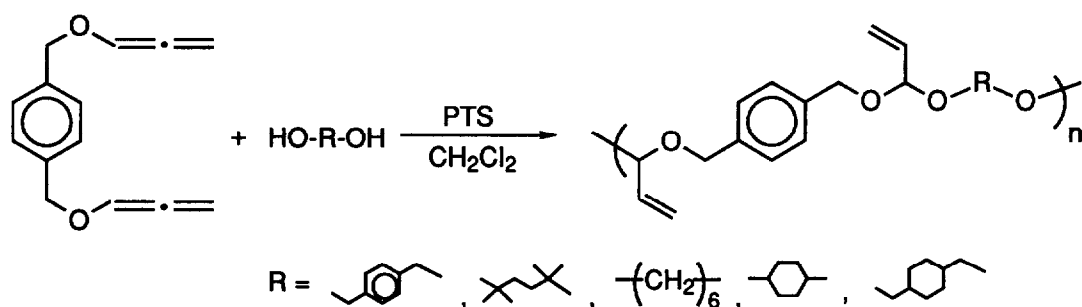


5章では、ジアレン誘導体の光照射によるジチオールとの重付加をについて述べた。この重付加においてはラジカル開始剤を用いた場合と同じポリマーが短時間で生成し、1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼンを用いたときには分子量10万程度のポリマーが

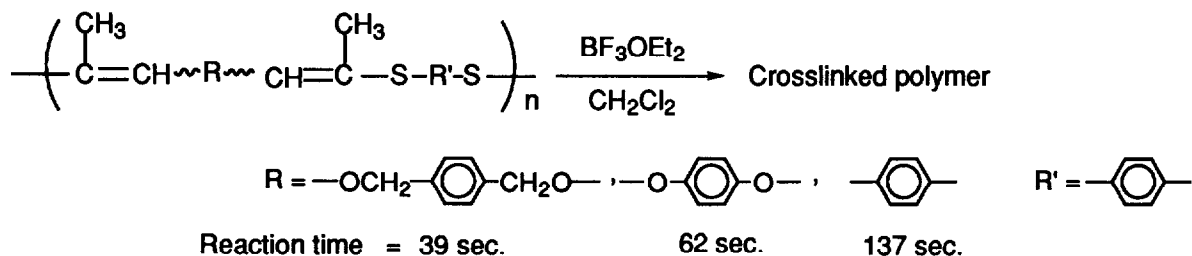
生成した。



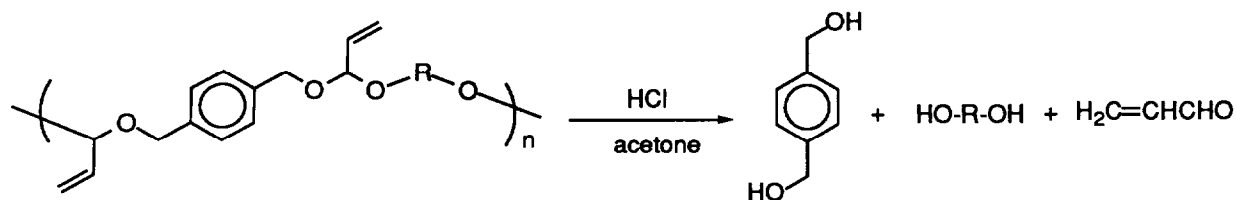
6章では、酸触媒による1,4-ビス(アレニルオキシメチル)ベンゼンとジオール類との重付加について述べた。この重付加も収率よく進行し、主鎖がアセタール構造でビニル基をペンダント型にもつポリマーを定量的に与えることを明らかにした。



7章では、生成ポリマーの性質と反応性について述べた。ラジカル重付加により得られたポリマーは、ヨウ素ドーブ後の導電性が $\sigma=1.2 \times 10^{-2}$ であることから、半導体となることがわかった。さらに、このポリマーの屈折率(n_D)は1.66~1.67で、一般のポリマーに比較して非常に高い屈折率を示すことから光学材料としての可能性が期待される。このポリマーの反応として、二官能性アレンとジチオールとから得られたポリマーを BF_3OEt_2 により処理したところ容易に重合・架橋することがわかった。



また、ジオールとの重付加によりえられたポリマーは、酸触媒で容易に加水分解し、原料ジオールとアクロレインに完全に分解されることを明らかにした。



以上、本論文では新しいジアレン誘導体を合成し、その重付加で様々な構造をもつポリマーが得られることを示した。第七章で述べたように本研究で合成したポリマーは機能性ポリマーとしても反応性ポリマーとしても非常に興味深い。本研究では「合成」に主眼を置き、個々のポリマーの「機能性」、「反応性」を主目的としたものではなかったが、二官能性アレンの重付加により得られたポリマーの特徴のいくつかをはっきりと示すことができた。

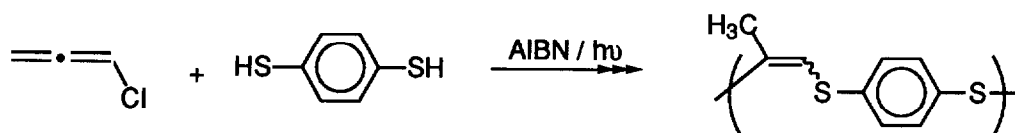
今回合成したポリマーの特徴はヘテロ原子が直結した炭素-炭素二重結合の高い求核性に代表されるが、溶解性の高さも有力な特性である。今後は、アレン類の重付加による高分子合成という手法が確立され、その応用展開がなされていくと思われるが、標的物質の構造・性質が明らかになれば、それに即した様々な分子設計により目的の物性を示すポリマーを合成することは容易と考えられる。特に導電性材料、分解性材料などの展開は興味深いと思われる。

このようにアレンは比較的高い重合性を示すことから、反応性基を併せ持つ反応性モノマーとして位置づけられる。そして、それらから得られるポリマーは主鎖中あるいは側鎖に反応性の炭素-炭素二重結合を持つ。その反応性はアレンの置換基に大きく影響されるため、モノマーの分子設計の段階から目的に即したアレン誘導体を用いることで、より高度な反応性ポリマーまた、より緻密な機能性ポリマーへと展開できると考えられる。

本論文中の章には含めなかったが、著者が行ったアレン誘導体を用いる新しい重合について以下に述べる。

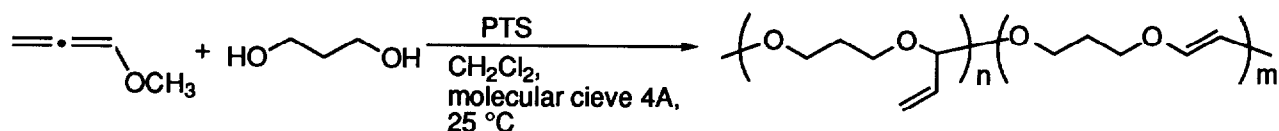
付加縮合は、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂など熱硬化性樹脂の製造によく用いられている手法である¹⁾。しかしながら、ビニルモノマーへの応用例はなく、類似化合物のハロアレンを用いた例が遠藤らにより最近報告²⁾されただけである(Scheme 8-1)。

Scheme 8-1



アルコキシアレンはアルコールと付加反応することを2章で述べた。また、Hoffらはメトキシアレン(**MeOA**)とエタノールとの付加反応ではメトキシ基が脱離し、変わってエトキシ基が付加すると報告³⁾している。これらの反応を利用することで、メトキシアレンとジオールとの付加縮合が期待できる。実際、**MeOA**と当量のプロパンジオールとをPTSを用いて塩化メチレン中、25℃で反応を行ったところ、分子量2000程度のポリマーが得られた。得られたポリマーは精製中に不溶化する。その構造はアセタール骨格を持つユニットとビニルエーテル骨格を持つユニットから構成されることが考えられる(Scheme 8-2)。

Scheme 8-2



アルコキシアレンとジオールとの反応は、平衡反応であることから、付加縮合時の脱離物を効率良く取り除き、精製操作に堪えることのできるポリマー設計を検討することで、新しい付加縮合が達成でき、アレンの反応性をさらに明らかにすることができると期待される。

また、環状アレンの重合や、環状二官能性アレンの重付加なども興味深いところである。



文献

- 1) 大津 隆行、高分子合成の化学、化学同人 (1968).
- 2) T. Endo, N. Torii, T. Takata, T. Yokozawa, T. Koizumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8718 (1997).
- 3) S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **87**, 1179 (1968).

1. Radial Polyaddition of Bis(allenyloxy)xylylene with Dithiols. Synthesis of Functionl Polymer Containing Reactive Carbon-Carbon Double Bonds in the Backbone
T. Yokozawa, E. Sato, and T. Endo
Chem. Lett., **1991**, 823.

2. Polyaddition of Diallenes; Radiccal Polyaddition of Dithiols to 1, 4-Bis(allenyloxy)benzene
E. Sato, T. Yokozawa, and T. Endo
Macromolecules, **26**, 5185 (1993).

3. Polyaddition of Dithiols to Bis(alkoxyallene)s
E. Sato, T. Yokozawa, and T. Endo
Macromolecules, **26**, 5187 (1993).

4. Cationic Polyaddition of *p*-Xylylene Glycol to 1, 4-Bis(allenyloxy)xylylene. Synthesis of Finctional Polyacetal Containing Vinyl Groups in the Side Chain
E. Sato, T. Yokozawa, and T. Endo
Chem. Lett., **1993**, 1113.

5. Radical Polyaddition of Aromatic Dithiols to 1, 4-Diallenylbenzene. Synthesis of Novel soluble Conjugated Polymer
E. Sato, T. Yokozawa, and T. Endo
Macromol. Rapid. Commun., **15**, 607 (1994)

6. Photopolyaddition of Dithiols to Bis(alkoxyallene)s
E. Sato, T. Yokozawa, and T. Endo
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., **34**, 669 (1996)

7. Polyaddition of Diols to Bifunctional Allenes: A new Synthetic Method for Polyacetals
E. Sato, T. Yokozawa, T. Takata and T. Endo
Macromol. Chem. Phys., submitted for publication

8. Novel Polycondensation through a Cationic Chain Process
E. Sato, T. Yokozawa, and T. Endo
in preparation

9. Synthesis and Radical Polymerization of Cyclic Allenes
E. Sato, T. Yokozawa, and T. Endo
in preparation
10. Synthesis of Allenes Containing Spiroorthocarbonate Moiety and Its Polymerizability
E. Sato, T. Yokozawa, and T. Endo
in preparation
11. Crosslinking of Bifunctional Allenes
E. Sato, T. Yokozawa, and T. Endo
in preparation

学会発表

(1) ”二官能性アレンとジチオール類とのラジカル重付加”

第59回日本化学会春季年会、1990（神奈川）。

(2) ”二官能性アレンとジチオール類とのラジカル重付加”

第39回高分子年次大会、1990（京都）。

(3) ”二官能性アレン誘導体を用いる反応性ポリマーの合成”

第39回高分子討論会、1990（名古屋）。

(4) ”1,4-ジアレニルベンゼンとジチオールとのラジカル重付加”

第61回日本化学会春季年会、1991（神奈川）。

(5) ”二官能性アレン誘導体とジチオールとの光重付加”

第40回高分子年次大会、1991（京都）。

(6) ”二官能性アレン類とベンゼンジチオールとの重付加によるポリマー合成とその性質”

第40回高分子討論会、1991（岡山）。

(7) ”アルコキシアレン類とジオールとの重合反応”

第62回日本化学会秋季年会、1991（北海道）。

(8) ”酸触媒によるジアレン誘導体とジオール類との重付加”

第63回日本化学会春季年会、1992（大阪）。

謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切なる御指導と御鞭撻を戴きました東京工業大学資源化学研究所教授 遠藤 剛先生に深く感謝致します。

また、本研究に関して有益なる御討論と御助言を戴き、実験に際し種々の御便宜を図って下さいました現大阪府立大学工学部教授 高田十志和先生、現神奈川大学工学部教授 横澤 勉先生に心から感謝致します。また、研究に関して多くの御助言を戴きました現大阪府立大学工学部助教授 木原伸浩先生、現防衛大学化学科講師 小泉俊雄先生に心から感謝致します。さらに、研究を行うにあたり数々の便宜を図って頂きました本学資源化学研究所助教授 三田文雄助教授、本学大学院総合理工学研究科講師 富田育義先生に感謝致します。

また、本研究を進めるに当り常に温かい御理解と御協力を頂いた遠藤研究室の皆さまに感謝します。

導電性測定を行うに当り、多大なる御協力を頂きました本学資源化学研究所教授 山本隆一先生、現富山大学工学部助教授 神原 貴樹先生に感謝致します。元素分析をしていただきました本学資源化学研究所、斉藤豊治氏、田中正子博士、望月初子女史、また、MNRを測定していただきました同研究所 中村義之博士、皆川裕子女史に感謝致します。また、屈折率を測定していただきました昭和電工株式会社 田越宏孝博士に感謝致します。

また、本研究を行う機会を与えて下さいました近畿大学教授 吉原正邦先生、佐藤化成工業株式会社 代表取締役社長 佐藤宗之氏、並びに、同社会計監査役 佐藤公子氏に心より感謝致します。

最後に、本論文の作成にあたり、終始協力してくれました佐藤政美女史および佐藤いつか女史に心より感謝致します。

平成11年 4月

佐藤 栄一

佐藤 栄一
A1