

1,3-ジオキサ-2-シラシクロアルカン誘導体の

合成とその重合挙動

Synthesis and Polymerization Behavior of 1,3-Dioxa-2-silacycloalkane Derivatives

応用化学専攻 渡邊 正浩
WATANABE, Masahiro

2 種類の 1,3-ジオキサ-2-シラシクロヘキサシロキサン誘導体とその異性体を含めて計四種の新規な有機ケイ素モノマーを合成し、ラジカル触媒による単独重合性、共重合性、ゾル-ゲル反応性を検討した。触媒の種類やモノマーの違いに応じて、シラシクロヘキサシロキサン環構造を保持、または開環した構造体が生成することから、この開環異性化重合法を高分子鎖へケイ素を導入する一つの手法として提案する。

緒言

IV族典型元素のケイ素は地球上に酸素に次いで多く存在する元素であり、その結合様式は炭素と同様、4つの sp^3 混成軌道による四配位四面体構造をとる。しかし、第三周期に位置するケイ素は空の3d軌道を持ち、多重結合を極めて形成し難い。また、炭素よりも電気的に陽性であるなど、Ge、Sn、Pbに近い性質を示す。近年ではこのようなケイ素の特性が、有機ケイ素ポリマーとして導電性プラスチックや光・電子応答材料、光分解性プラスチック、耐熱耐酸化性プラスチック等、さまざまな分野で研究、実用化されている。ケイ素は主に石英(SiO_2)として天然に多量に存在するため、持続可能な社会システムを材料面から確立すること、すなわち、循環型の材料システムを構築するという易分解性高分子を導入する本来の目的に適う素材である。

しかし、多重結合を形成しがたいなどのその特徴的なケイ素原子の反応性により、一般的なビニル重合ではケイ素を高分子主鎖に配置することはできず、実用化されている有機ケイ素ポリマーもそのほとんどが、Si-O結合が主鎖を形成するポリシロキサン、Si-Si結合で主鎖を形成するポリシラン、Si-C結合を主体とするポリカルボシランに限られ、その合成法も有機ケイ素化合物独特の反応を用いるこ

とが多く、一般の炭素を主体とした高分子に比べると多様性が乏しい為その応用範囲も狭い。高分子鎖にケイ素を含むポリマーの合成法として、シリル交換反応、及びヒドロシリル化反応によるポリシリルエステルが報告されているが、極めて不安定で空気中の水分により直ちに分解し、易分解性高分子としての実用性も認められていない。そこで我々は、高分子鎖中にケイ素を導入する新規な方法として、含ケイ素環状化合物のラジカル開環異性化重合法を検討することにした。

本研究では 6-exo-メチレン-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-ジオキサ-2-シラシクロヘキサシロキサン (e-MMDS) とその異性体 2,2,4,4,6-ペンタメチル-1,3-ジオキサ-2-シラ-5-シクロヘキサシロキサン (i-MMDS) 及び 6-exo-メチレン-2,4,4-トリメチル-2-ビニル-1,3-ジオキサ-2-シラシクロヘキサシロキサン (e-MVDS) とその異性体である 2,4,4,6-テトラメチル-2-ビニル-1,3-ジオキサ-2-シラ-5-シクロヘキサシロキサン (i-MVDS) の重合挙動を検討した。

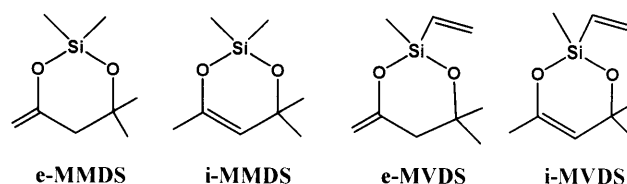
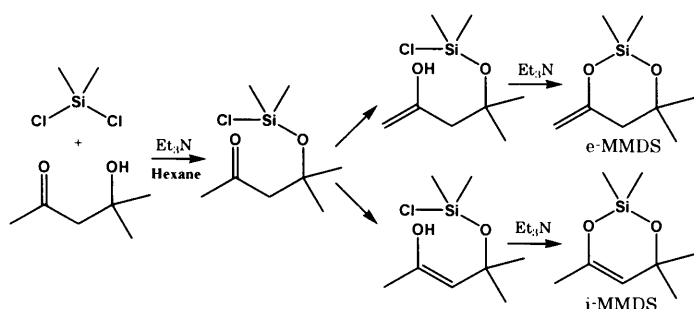


Figure 1 Structure of Monomers.

2. 実験結果と考察

2-1 MMDS の合成



Scheme 1 Synthesis of MMDS.

MMDS の合成は Scheme 1 に従い、以下のように行った。攪拌機、側管付き滴下漏斗を備えた三口フラスコに、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン 29.1g (0.25mol)、トリエチルアミン 50.6g (0.5mol) 及び、ヘキサン 30g を加え室温、窒素気流下で三十分攪拌した。この後ジクロロジメチルシラン 30.27g (0.25mol) を氷浴下で攪拌しながら三十分かけて加えた。さらにヘキサン 30g を加え、 $^1\text{H-NMR}$ により 4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンのピークが消失するまで 25°C 及び 10°C で攪拌した。反応終了後、トリエチルアミン塩酸塩をろ別し、濃縮、減圧蒸留により目的物を得た。生成物の同定は ^1H 及び $^{13}\text{C-NMR}$ と、FT-IR を用いて行った。この反応では Scheme 1 で示すように反応中間体のケトエノール互変異体が二種類発生するため異性体が生じる。

2-2 MVDS の合成

MVDS の合成は、実験 2-1 におけるジクロロジメチルシランをジクロロメチルビニルシラン 35.6g (0.25mol) に代えて同様に行った。両モノマーの合成結果を Table 1 に示す。

Table 1 Synthesis of MMDS and MVDS

Monomer	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	Yield (%)	Isomerization ratio (%)
MMDS	10	65	69.6	46.5
	25	41	60.4	98.0
MVDS	10	65	71.6	22.5
	25	41	65.4	97.1

2-3 異性体 (e-MMDS と i-MMDS 及び e-MVDS と i-MVDS) の分離

MMDS、MVDS の合成では、Table 1 に示したように、いずれの場合も反応生成物には異性体が共存し、その組成は反応温度に大きく依存した。反応温度が 25°C では、環内部に二重結合を持ち、熱力学的により安定な異性体 (i-MMDS と i-MVDS) が圧倒的に支配的な主生成物となっている。一方、10 °C での反応では、環外に二重結合を持つ e-MMDS 及び e-MVDS が速度論的に優位となり主生成物を占めている。また、反応温度を 10 °C よりさらに下げると反応が進行しなかった。なお、これら異性体の分離精製を試みたが、シラシクロヘキサン環は熱には安定であるが、酸、水等に不安定であり、分取規模で単離する試みはいずれも成功しなかった。i-MMDS と i-MVDS は 98% の異性化率までが限度で、e-MMDS と e-MVDS は重合用モノマー規模での単離、精製は断念した。

そこで、i-MVDS は純度 97.1% のものを、e-MMDS は i-MMDS を 46.5% 含む異性体混合物 (m-MMDS) を重合に供した。i-MMDS の二重結合は環内三置換構造でありラジカル重合性は低く重合に関与しないものと思われる。

2-4 m-MMDS のラジカル共重合

m-MMDS と i-MVDS はいずれも単独ラジカル重合性が認められなかったが、スチレン (ST) 及びメタクリル酸メチル (MMA) とは共重合し白色粉末状の固体高分子が得られた。重合は開始剤が BPO の場合 80°C、AIBN の場合は 60°C でそれぞれ 12 時間加熱し行った。Table 2 及び 3 に m-MMDS のラジカル共重合の結果を示す。また Figure 2 に得られた共重合体中の MMDS のモル比を示す。

Table 2 Copolymerization of m-MMDS 1

No.	m-MMDS (ml)	MMA (ml)	ST (ml)	Initiator (5mol%)	Yield (%)
I	2	4	0	BPO	61.8
II	2	4	0	AIBN	78.9
III	2	0	4	BPO	50.7
IV	2	0	4	AIBN	63.8

Table 3 Copolymerization of *m*-MMDS 2

No.	<i>m</i> -MMDS (ml)	MMA (ml)	ST (ml)	TMVS (ml)	Initiator (5mol%)	Yield (%)
i	2	4	0	2	BPO	52.4
ii	2	4	0	2	AIBN	57.9
iii	2	0	4	2	BPO	34.6
iv	2	0	4	2	AIBN	30.4

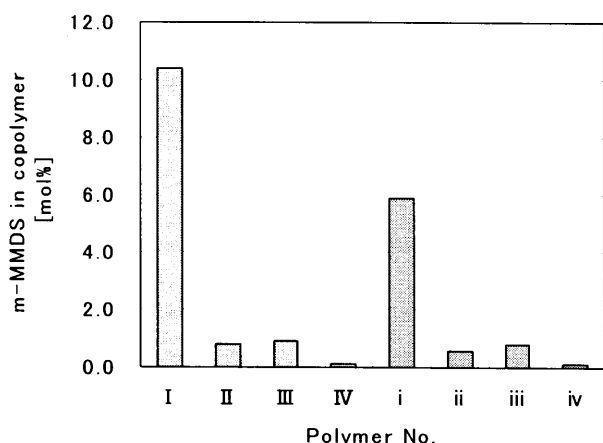


Figure 2 Molar ratio of MMDS in copolymers.

2-4-1 コモノマーの影響

MMDS は、ST より MMA と良く共重合し、重合鎖中に多く取り込まれている。これは、一般に非共役系モノマーである MMA から誘起されるポリマーラジカルは高共重合活性であることと矛盾しない。

2-4-2 重合開始剤の影響

Figure 2 から明らかなように、高分子鎖中の MMDS モル分率を高く保つには AIBN より BPO の方が有効な開始剤である。これは、BPO から生じるオキシラジカルによる Si-O 結合の開裂が起こったためと考えられる。*m*-MMDS を過剰の BPO と共に NMR チューブ中に熔封したものを加熱後 ¹H-NMR 解析した所、*e*-MMDS と *i*-MMDS は共に開環が起こることが確認された。ところが、同様の操作をジメトキシジメチルシランで行っても、Si-O 結合の開裂が観測されなかったことから、*m*-MMDS のシラシクロヘキサン環の開裂による安定なカルボキシル基の発生が、開環異性化重合反応を推し進める駆動力となっていると推測できる。

2-4-3 共重合体の構造解析

¹H-NMR 解析より、共重合体 I 中のほぼ全ての MMDS 成分は開環している事が確認された。さらに、重合後の残存反応溶液の ¹H-NMR 解析より *e*-MMDS が多量に消費され、*i*-MMDS が残存していることから、重合反応は *e*-MMDS の *exo*-メチレン基に対するラジカルの攻撃による開環異性化が支配的に起こるものと考えられる。共存する *i*-MMDS は 3 置換型の内部オレフィンであり、本質的に重合不活性であろうことからこの結果は妥当であるといえよう。*m*-MMDS 中の *i*-MMDS を分離、除去しなくとも *i*-MMDS が重合に関与しないのであるからむしろ望ましい結果といえる。

最も共重合体中の MMDS モル分率の高い共重合体 I の推定構造式を figure3 に、Scheme2 には開環異性化重合の反応機構を提示する。

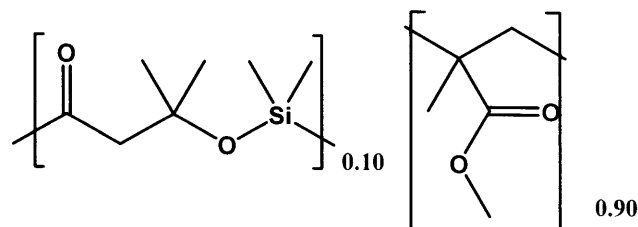
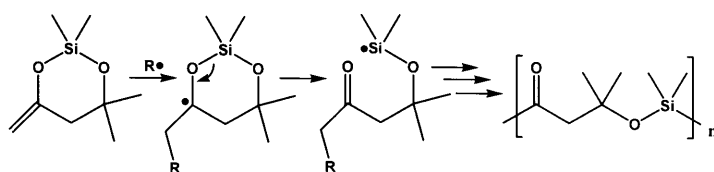


Figure 3 Proposed structure of copolymer I.



Scheme 2 Ring-opening isomerization polymerization of *e*-MMDS.

2-5 *i*-MVDS のラジカル共重合

i-MVDS のラジカル共重合の結果を示す。

Table 4 Copolymerization of *i*-MVDS 1

No.	<i>i</i> -MVDS (ml)	MMA (ml)	ST (ml)	Initiator (5mol%)	Yield (%)
V	2	4	0	BPO	80.9
VI	2	4	0	AIBN	90.1
VII	2	0	4	BPO	38.6
VIII	2	0	4	AIBN	41.5

Table 5 Copolymerization of *i*-MVDS 2

No.	<i>i</i> -MVDS (ml)	MMA (ml)	ST (ml)	TMVS (ml)	Initiator (5mol%)	Yield (%)
v	2	4	0	2	BPO	61.5
vi	2	4	0	2	AIBN	64.5
vii	2	0	4	2	BPO	45.8
viii	2	0	4	2	AIBN	41.5

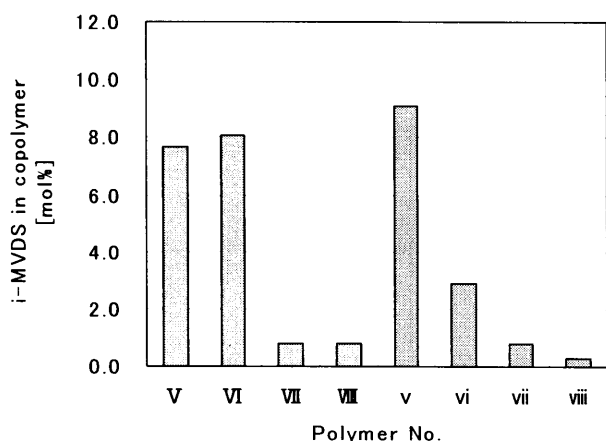


Figure 4 Molar ratio of MVDS in copolymers.

2-5-1 コモノマーの影響

m-MMDS の場合と同様、MVDS においても ST よりも MMA との共重合体のほうが高い MVDS モル分率を示した。

2-5-2 重合開始剤の影響

m-MMDS の時と異なり、*i*-MVDS では BPO のみならず AIBN の使用時においても高い MVDS モル分率を示した。これは、*m*-MMDS には存在しない潜在的に高い重合活性を持つビニル基を *i*-MVDS は保持しており、BPO からのオキシラジカルであるか AIBN からのカルボラジカルであるかを選択せずにビニル重合を優先するものと考えてよい。実際、ポリマーVI、及びviは、共に環構造を保持した構造を支持する構造解析結果が得られている。BPO を用いた場合は *m*-MMDS と同様に開環構造も認められる。

2-5-3 共重合体構造の推定

共重合体Vの推定構造式を figure 5 示す。

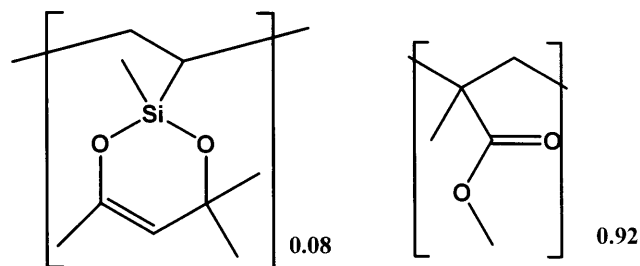


Figure 5 Proposed structure of polymer V.

2-6 共重合体のゾルゲル反応性

(*m*-MMDS or *i*-MVDS) と(MMA or ST) それにトリメトキシビニルシラン(TMVS)を加えた三元のラジカル共重合を試みた。(No. i ~ viii) ¹H-NMR 及び FT-IR により、共重合コモノマー中にはメトキシシリル基が含まれていることを確認した。そこでポリマーのクロロホルム溶液に水と触媒量の塩酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液を加え、攪拌しながら加熱還流してゾルゲル反応を行い、生成したポリマーゲルを乾燥した。得られたゲルは溶媒に不溶で、FT-IR の解析結果によりメトキシシリル基の減少及び、シロキサン結合の生成が認められ、ゾルゲル反応が進行したことが判明した。

3. 結論

e-MMDS, *i*-MMDS, *e*-MVDS, *i*-MVDS の計4種類の 1,3-ジオキサ-2-シラシクロヘキサン誘導体を合成した。但し、*e*-MMDS, *e*-MVDS はその異性体との混合物として得られた。

m-MMDS と *i*-MVDS はいずれも単独ラジカル重合性が認められなかったが、ST 及び MMA とは共重合し白色粉末状の固体高分子が得られた。

m-MMDS と *i*-MVDS はいずれも ST との共重合性は低いものの、MMA との共重合では良好な結果を得た。BPO を開始剤に用いた場合モノマーの開環が起こり、AIBN の場合 *m*-MMDS はほとんど反応せず *i*-MVDS は開環せずにビニル基による重合が優先的に起こった。

コモノマーとしてさらに TMVS を加えると 3 元のゾルゲル共重合体を容易に調整でき、この有機無機ハイブリッド型の素材は成形加工用の易分解型ゲルとしての用途開発が期待できる。