

ジエチニルベンゼン誘導体結晶
の放射線重合

山本 幸男*



研究ノート

Radiation-Induced Polymerization of
Crystalline Diethynylbenzenes

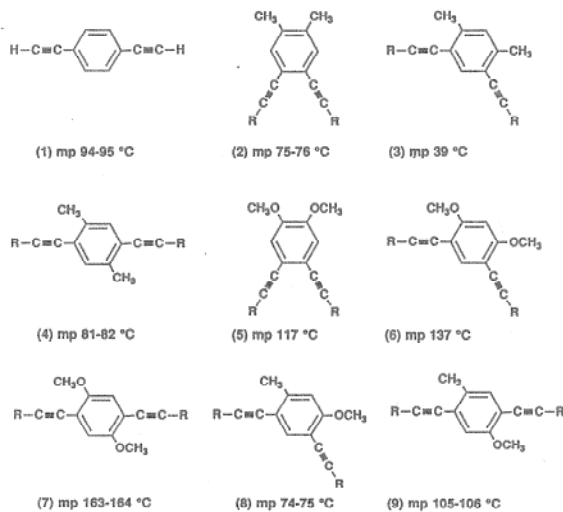
Key Words : Solid-state polymerization, Radiation, Crystal structure, Diethynylbenzenes

1. はじめに

単量体結晶の重合反応は重合収率や生成物の立体構造が結晶構造に依存するトポケミカル重合として、トリオキサソなどの環状化合物¹⁾、ジスチリルピラジンなどのジオレフィン^{2,3)}、ジアセチレン^{4,5)}などについて広範囲に研究されている。ここでは、図1に示す一連のジエチニルベンゼン誘導体の固相重合について結晶構造依存性を紹介する。1,4-ジエチニルベンゼン(1)は室温で結晶となる最も簡単なアセチ

レン化合物と考えられる。ジエチニルベンゼンに置換基として芳香核にジメチル、ジメトキシ、またはメチルとメトキシ基を、エチニル基にアセトキシメチル基を導入することにより室温で結晶性の単量体(2)~(8)を得た。これらの単量体の結晶構造は置換基の種類や位置によって著しく変化する。単量体結晶の γ 線照射により重合体または二量体が生成し、結晶構造に依存した反応性を示す。一方、ベンゼン溶液における放射線重合では、いずれの単量体からも重合体が生成し、その収率や分子量には差異が見られなかった。

単量体結晶の重合開始には、熱、光、および放射線が用いられる。アセチレン化合物の重合で生成するポリエン重合体は可視紫外領域に単量体より大きな吸収を持つ。そのため、光重合では、生成した重合体がフィルターとなり、結晶内部の反応の進行が妨げられる。融点の低いアセチレン化合物結晶の重合を均一に開始する手段としては透過性の高い γ 線が最も適している。さらに、 γ 線では吸収されたエネルギー量(吸収線量)が試料重量から容易に求める事ができ、反応性の定量的な比較が可能である。

図1 単量体の構造(R: CH₂OCOCH₃)

2. 重合反応性と結晶構造

単量体(1)、(2)、(4)の結晶では室温、真空下での γ 線照射により重合体を得られた。生成した重合体のIRおよびNMRスペクトルにより、片方の三重結合の付加反応によりポリエン主鎖が生成し、他方の三重結合は未反応のまま側鎖に残存する事が分かった。重合収率は(2) > (1) > (4)の順となった。最も高い重合反応性を持つ単量体(2)の芳香核の置換基であるメ

*Yukio YAMAMOTO
1941年9月23日生
1972年大阪大学大学院工学研究科修了
現在、大阪大学産業科学研究所、放射線高分子化学部門、講師、工学博士、放射線化学
TEL 06-877-5111
(内線3481)



表1 重合収率と三重結合炭素間距離

単量体	重合収率 conv./%	G(-m)	三重結合炭素 間距離/Å
(2)	63	17	3.628
(1)	11	3.0	3.717
(4)	3.5	0.9	3.987
(6)	0	0	4.01
(5)	0	0	4.875

チル基をメトキシ基に置き換えた単量体(5)では重合体は生成しなかった。この結果は、異性体である(2)と(4)の重合収率の大きな差異とともに興味深い。

X線結晶構造解析により重合反応性と単量体結晶中の分子配置との相関関係が明らかになった。表1に五種類の単量体について重合収率と結晶中の重合反応に関与する三重結合炭素間距離を示す。G(-m)は吸収線量100eV当たりの消費された単量体分子数である。γ線は 9×10^3 Gy/h ($1\text{Gy}=6.24 \times 10^{15}\text{eV/g}$)の線量率で120時間照射した。最も固相重合の反応性が高い(2)のG(-m)は、そのベンゼン溶液(0.5 M)における液相重合のG(-m)より一桁大きくなった。

表1は三重結合炭素間距離が長くなるにつれて重合収率が低下する事を示している。結晶格子中の分子配置も下記のようにそれぞれ特徴的である事が分かった⁴⁾。(2)では、芳香核を含む分子面が平行にならず、片方の三重結合のみが接近し、重合反応に適した結晶構造になっている。1, 4位にエチニル基を持つ(1)と(4)の結晶構造は類似し、分子面は互いに平行で階段状に積み重なり、二つのエチニル基は等価な環境にある。重合体が生成しない(5)や(6)は三重結合炭素間距離が大きいのみならず、連鎖機構による付加反応が不可能な分子配置を取っている。

単量体(3), (7), および(9)の結晶は重合反応性が極めて低い。また、結晶状態が悪く、結晶構造解析には至っていない。単量体(8)では後述するように連鎖反応により選択的に二量体が生成した。

3. 被照射結晶のESRスペクトル

単量体(2)はその異性体(4)に比べ著しく高い重合反応性を持つが、被照射試料のESRスペクトルにも図2に示すように顕著な差異が見

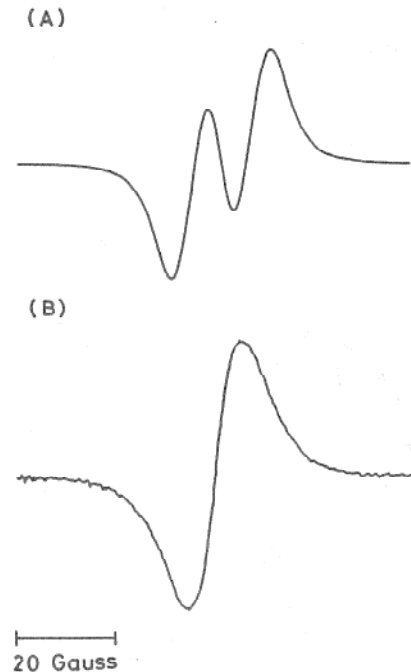


図2 放射線照射した単量体結晶のESRスペクトル：(A), 単量体(4); (B), 単量体(2)。

られた(線量率= 9×10^3 Gy/h, 照射時間=120h)。スペクトルは(4)ではdoubletであるのに対し、(2)ではsingletとなっている。また、(2)のシグナル強度は(4)のそれの約1/300であり、照射試料中のラジカルの濃度は(2)では(4)に比べ著しく低い事になる。(4)のラジカルは初期ラジカル(プロパルギル型ラジカル)であり、(2)のそれは生長ラジカル(ビニル型ラジカル)と考えられる。(2)では重合反応の進行とともにラジカルの再結合による消滅の確率が高くなる。一方、重合反応性の低い(4)では初期ラジカルが高濃度で結晶中に蓄積される事が示された。以上のように、ESRスペクトルにより、単量体結晶の重合反応性の差異が明らかにされるとともに、重合反応がプロパルギル型ラジカルにより開始される三重結合への付加反応である事も証明された。

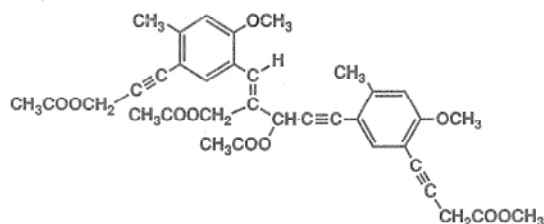
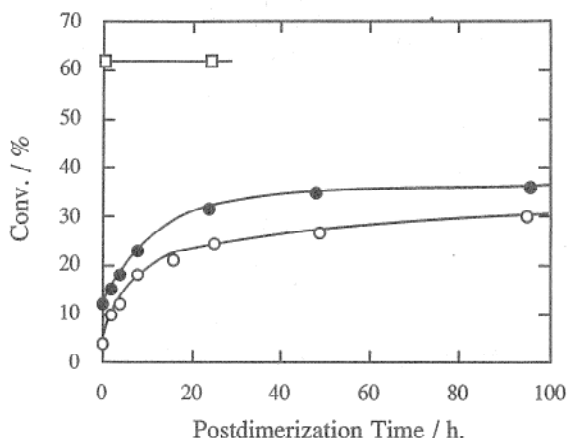


図3 単量体(8)より生成する二量体の構造

図4 二量体収率の照射後の放置時間依存性。
照射時間：□, 24時間：●, 1時間：○,
30分。

4. 連鎖的固相二量化反応

単量体(8)の結晶は γ 線照射により図3に示すような構造の二量体を高収率で選択的に生成する。この二量体はプロパルギル型ラジカルの三重結合への付加生成物である。転化率約60%以下においてはこの二量体以外の生成物は検出されなかった。図4に24時間、1時間、および30分間照射した試料について暗反応による二量体の収率の変化を示す(線量率 $=4.3 \times 10^3$ Gy/h)。24時間照射した試料では照射停止後の二量体の収率に変化が見られない。一方、1時間および30分間照射した試料では、照射後放置する事により二量体の収率が著しく増加している。30分照射した後96時間放置した場合の二量体のG値は 2.2×10^3 となった。ラジカル生成のG値は1程度と考えられ、二量体は連鎖反応で生成し、その連鎖長は $\sim 10^3$ となる。結晶中の二量化反応の速度は遅く、短時間照射した試料では一個のラジカルより数千個の二量

体がゆっくりと生成する事になる。長時間照射した試料では、照射後の暗反応が起こらない。二量体の融点が室温以下であるため、転化率が高くなるにつれてラジカルの易動度が増し、その寿命が短くなると考えられる。

この二量体はプロパルギル型ラジカルの三重結合への付加反応と、生成したビニル型ラジカルによるプロパルギルメチレン水素の引き抜きによる連鎖反応で生成する。メチル基とメトキシ基を芳香核の置換基とする(8)からは四種類の構造の二量体がこの機構で生成する可能性がある。一種類の二量体の選択的な生成は、結晶構造解析の結果より明らかになった。芳香核のメチル基に対してオルト位にあるアセトキシプロパルギル基のメチレン炭素とメトキシ基に対してオルト位にあるアセトキシプロパルギル基の三重結合 β 炭素との距離が3.49 Åと短く、図4に示した構造の二量体を選択的に生成する分子配置になっている。

5. おわりに

類似した化学構造を持つ一連のジエチルベンゼン誘導体の結晶構造は置換基の種類や位置により顕著に異なり、それぞれ異なった固相反応性を示す。一方、溶液状態における反応性には差異がない。複数の官能基を持つ単量体では結晶場を利用した選択的な反応や官能基の保護による機能性化合物の合成が期待できる。固相反応については分子構造や反応性と結晶構造との相関関係に関する系統的な研究が望まれる。謝辞：本研究は文部省科学研究費重点領域研究(分子性結晶の反応の解析と制御)によるものでX線結晶構造解析は本学工学部応用精密化学科甲斐助教教授によって行われた。本研究に携わった学生の方々ならびに単量体合成に協力して頂いた産業科学研究所高橋教授に感謝します。

参考文献

- 1) M. Nishii and K. Hayashi: Ann. Rev. Mat. Sci., 5 (1975), 135.
- 2) M. Hasegawa: Chem. Rev., 83(1983), 507.
- 3) C. H. Chung, A. Kunita, K. Hayashi,

- F. Nakamura, K. Saigo, and M. Hasegawa : J. Am. Chem. Soc., 113 (1991), 7316.
- 4) H. Bassler: Adv. Chem. Sci., 63 (1984), 1.
- 5) H. Sixl : Adv. Chem. Sci., 63 (1984), 49.
- 6) Y. Kai, A. Yamamoto, D. Xu, N. Kasai, M. Hagihara, Y. Yamamoto, S. Takahashi, and K. Hayashi : Makromol. Chem., 188 (1987), 3047.

