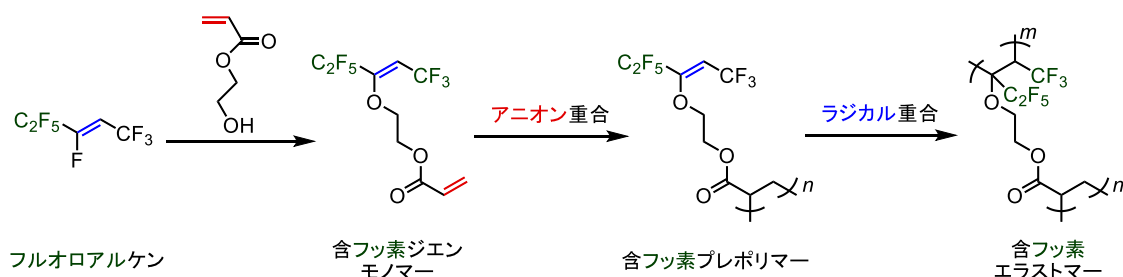


フルオロアルケン類をビルディングブロックとする新規含フッ素エラストマーの創製
茨城大学工学部 福元 博基

【実施計画】

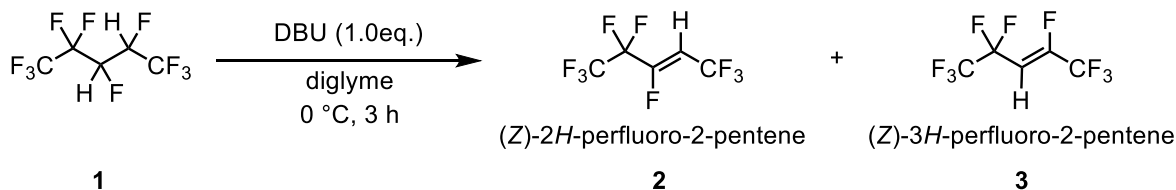
反応性の異なる二重結合を有する含フッ素ジエンモノマーならびに含フッ素エラストマーの合成経路を **Scheme 1** に示す。含フッ素ジエンモノマーは入手容易な 2*H*,3*H*-パーフルオロペンタン (Vertrel XF) からフルオロアルケンを経由して 2 段階で合成する。含フッ素ジエンモノマーをまずアニオン重合により含フッ素プレポリマーを合成した後、ラジカル重合による架橋を行うことで、目的の含フッ素エラストマーの合成を目指す。



Scheme 1

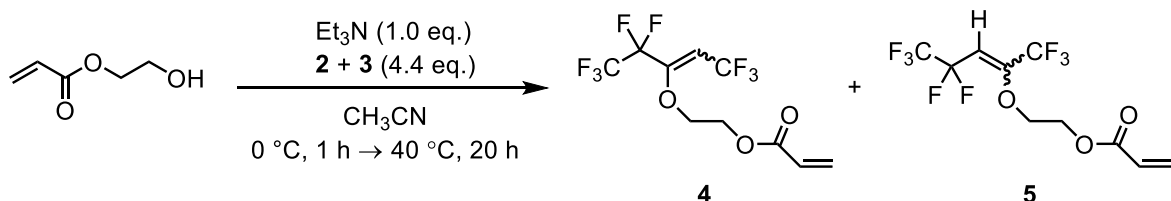
【モノマー合成】

まず、2*H*,3*H*-パーフルオロペンタン (**1**) (Vertrel XF) に DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) を作用させることにより、(*Z*)-2*H*-ペルフルオロ-2-ペンテン (**2**) とその異性体(*Z*)-3*H*-ペルフルオロ-2-ペンテン (**3**) を収率 67%、生成比 96 : 4 で得た (**Scheme 2**)。 ¹⁾



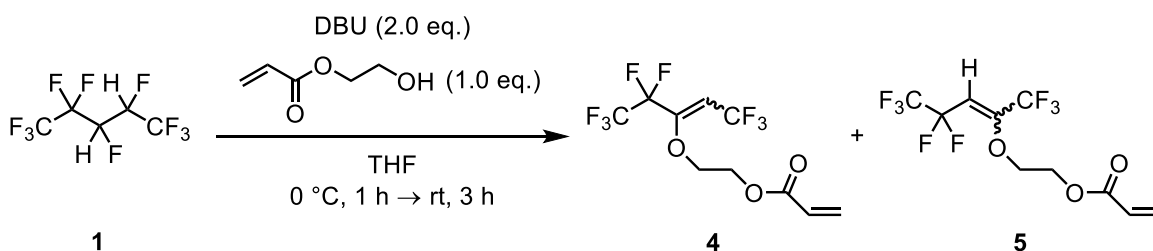
Scheme 2

次に、**2** と **3** を分離せずにそのままアクリル酸-2-ヒドロキシエチルの反応させたところ、含フッ素ジエンモノマー**4** と **5** を収率 70%、生成比 9 : 1 で得た (**Scheme 3**)。 ¹⁾



Scheme 3

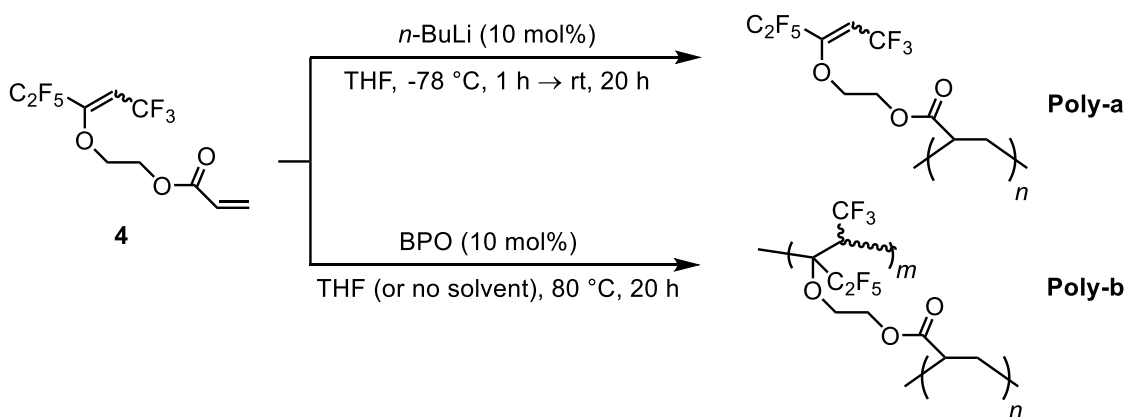
4と**5**は、原料**1**とアクリル酸-2-ヒドロキシエチルを DBU 存在下でワンポットで反応させても収率 70%、生成比 9 : 1 で得られた (Scheme 4)。



Scheme 4

【ポリマー合成】

まず、含フッ素ジエンモノマー**4**の重合反応性を確認するために、ラジカル重合とアニオン重合それぞれについて行ったところ (Scheme 5、Table)。過酸化ベンゾイル (BPO) を開始剤とするラジカル重合を行った (Entry 1-4)。無溶媒 (Entry 1, 2) では溶媒に不溶なポリマー (Poly-b) が生成したことから、両方の二重結合が同時に反応し、架橋反応が進行したと考えられる (Scheme 5、下式)。THF を溶媒として用いた場合には、クロロホルムに可溶性なポリマー (Poly-a) が得られた (Entry 3, 4)。



Scheme 5

一方、*n*-ブチルリチウムを開始剤としてアニオン重合を行ったところ有機溶媒に可溶性なポリマーが得られたが、開始剤が 1 mol% の場合は分子量が 1,000 程度 (Entry 5)、10 mol% でも 3,000 弱程度の分子量であった (Entry 6)。¹H、¹⁹F NMR スペクトルから、アクリル酸由来の二重結合が優先的に反応に進行していると考えているが (Scheme 5、上式)、分子量が低い場合重合条件の最適化を行う必要がある。

Table. Results of radical and anionic polymerization of fluoroalkene monomer **4**.

Entry	Initiator	X (mol%)	Solvent	Temp. (°C)	Yield (%)	M_n^a ($\times 10^3$)	M_w^a ($\times 10^3$)	M_w/M_n^a
1	BPO	1	-	80	83	-	-	-
2	BPO	10	-	80	85	-	-	-
3	BPO	1	THF	reflux	61	8.6	28.6	3.3
4	BPO	10	THF	reflux	57	0.7	0.9	1.4
5	<i>n</i> -BuLi	1	THF	-78→rt	16	1.1	1.2	1.1
6	<i>n</i> -BuLi	10	THF	-78→rt	42	2.8	2.9	1.1

a) Determined by GPC. Using polystyrene standards solvent CHCl_3 as an eluent.

以上の結果より、開発したフルオロアルケンのアニオン重合性は低く、ラジカル重合性は高いことが伺える。当初の合成計画通り、先にアニオン重合を行い低分子量のプレポリマーを合成し、その後ラジカル重合を行うことで、目的の架橋ポリマーが得られると期待できる。今後はアニオン重合により得た低分子量プレポリマー (**Entry 6**) のラジカル重合を行い、含フッ素エラストマーの開発へと展開する予定である。

参考文献

(1) Agou, T.; Aso, D.; Kataoka, S.; Tuchimochi, R.; Fukumoto, H.; Yamazaki, T.; Kawasaki-Takasuka, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Kubota, T. *J. Fluorine Chem.* **2018**, 213, 74-79.