ラジカル開環重合

遠藤 剛

東京工業大学 資源化学研究所

W.J. Bailey

University of Maryland

1. はじめに

環状エーテル、環状イミン、環状アミド、2-オキサゾリンなどの開環重合についての検討は活発に行なわれ、重合化学における大きな分野を占めるに至っている。これらの開環重合のほとんどはカチオン触媒、アニオン触媒、配位アニオン触媒を用いて行なわれてきた。開環重合を利用したものにはエポキシ樹脂、ナイロン6などに代表されるようにすでに工業化されている例もいくつかある。

一方、開環重合と逆に閉環重合に関する研究も内外を問わずかなりの報告がある^{1)~4)}。たとえば、ジアリルジメチルアンモニウムブロミドはラジカル開始剤で五員環構造をもつ可溶性ポリマーを与える⁵⁾。

また、1,6 対称ジエンのラジカル閉環重合も詳しく調べられている⁶⁾。閉環重合ではその重合機構と生成ポ

Radical Ring-opening Polymerization

遠藤 剛 東京工業大学資源化学研究所 (227 横浜市緑区長津田4259) 助手・工博 (写真左)

昭和 44 年東京工業大学大学院博士課程修了 専門は機能性高分子の合成、有機合成。

William J. Bailey メリーランド大学化学科 (Department of Chemistry, University of Maryland, College Park, MD 20742, U.S.A.) 教授, Ph. D.

1943年ミネソタ大卒, 1951 年より現職。専門は有機合成, 高分子合成。＜趣味＞ソフトボール, 野球

X: NH, NR, O, C(COOH)₂, C(COOR')₂

リマーの関係について詳しく検討されてきた。

ラジカル開始剤による開環重合は単発的に報告されているものの、その例はそれほど多くない。ラジカル開環重合といってもほとんどの例が異性化をとまなうラジカル開環異性化重合である。この小文では今まで報告されている二、三の例を取り上げ、ラジカル開環重合の概観とその応用の一端を述べる。

2. ラジカル開始剤による開環異性化重合

シクロペンテン、ノルボルネンのような環状オレフィンの Ziegler-Natta 触媒による開環重合と同様、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチレンイミン、β-プロピオラクトン、カプロラクタムのような複素環化合物のイオン開環重合はよく知られているが、ラジカル開環重合の報告は少ない。シクロプロパン誘導体、ひずみをもつ環状オレフィンについて二、三報告されているにすぎない。たとえば、ビニルシクロプロパン (1) はラジカル開始剤で 80% 1,5 重合した構

造をもつポリマーを与える⁷⁾。これは開始、生長段階で生成するシクロプロピルカルビニルラジカル (I) とそれが開環異性化したホモアリルラジカル (II) との安定性の違いで (I)→(II) の反応が早いためであると考えられる。

また、1,1-ジクロロ-2-ビニルシクロプロパン (2)⁷⁾、ヤルボエトキシ-2-ビニルシクロプロパン (3)⁸⁾ のように3-5位置で切断して生成してくるラジカルを安定化する置換基があると、選択的に1,5重合する。

最近、シクロプロパン環に二つの置換基 (エステル、ニトリル、フェニル) をもつビニルシクロプロパンが合成され、そのラジカル開環重合が報告された^{9),10)}。

4~6 は選択的に1,5重合してフィルム形成能のある高重合体を与える。これは二つのカルボエトキシ基やニトリル基によって途中生成してくるラジカルを安定化するため、1,2重合は全く起こらず、1,5重合が選択的に起こる。また4~6はアクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニルのようなものとよく共重合する。

一方、7は立体障害のため単独重合しないが、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、無水マレイン酸、などとはよく共重合する。またこれらのモノマーは第1表にみられるようにラジカル開始剤の下でベンゼンチオールと反応して1,5 adductを与えることから、1,5重合が優先的に進行することが理解できる。

得られたこれらの高重合体は主鎖に不飽和結合、側

鎖に極性基 (エステル、ニトリル) をもつため、一つの機能性 (反応性) 高分子としても期待される。

Errede は *o*-キシリレンの二量体がラジカル開環重合して相当する *o*-キシリレンのポリマーを与えることを見いだした¹¹⁾。この開環の driving force は芳香族化である。

Ingold ら¹²⁾ はシクロプロピルの開環異性化、シクロペンタン環の生成速度を ESR で測定した (第2表)。このデータからもシクロプロピル基のラジカル開環異性化はエネルギー的にも有利で、その速度も非常に早い。一方、五員環では開環しやすいことがわかる。

ラジカル開環重合するモノマーをデザインするには開環反応がエネルギー的に有利で、すなわち、開環反応の活性化エネルギーが低く、その結果として開環の速度が重合の生長速度よりも早いことが望ましい。環中にヘテロ原子があり、ヘテロ原子による二重結合生成のエネルギーが開環のエネルギーより大きいと開環反応は有利である。ラジカル開環重合の形成は次の三つ (次頁) に分類できるであろう。

シクロプロパン類の重合は三員環のひずみにより

第1表 AIBN 触媒によるビニルシクロプロパン類とベンゼンチオールのラジカル反応

ビニルシクロプロパン類	温度 (°C)	時間 (時間)	収率 (%)	生成物 (1,5付加物)
4	70	14	90	PhSCH ₂ CH=CHCH ₂ CH(CO ₂ Et) ₂
5	65	17	32	PhSCH ₂ CH=CHCH ₂ CH(CN) ₂
6	70	14	56	PSCH ₂ CH=CHCH ₂ CH(CO ₂ Et)(CN)
7	70	18	76	PSCH ₂ CH=CHCH ₂ CH(Ph) ₂

第2表 シクロプロピルメチルとシクロペンチルメチルラジカル異性化の熱力学的定数

反 応	$\log(A/s^{-1})$	$E, \text{kcal/mol}$	$k \text{ at } 25^\circ\text{C}, s^{-1}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\cdot \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	12.48	5.94	1.3×10^8
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \dot{\text{C}}\text{H}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	10.7	7.8	1.0×10^5

Case I

Case II

Case III

C-D 結合の切断が有利となるため Case II に属する。また *o*-キシリレン二量体の重合も Case II に属し、B, C 間における芳香族化が driving force となる。このようにラジカル開環重合では B, C 間での二重結合生成により重合が進行するモノマーがいくつか考えられるであろう。たとえば、C が酸素原子で B が炭素原子のような場合は B-C 間の二重結合の生成により重合が比較的スムーズに進行することが考えられる。

酸素原子をもつ環状化合物がラジカル触媒で開環することが知られている。たとえば、環状アセタールはジ-*t*-ブチルペルオキシド (DTBP) で次のような転位反応を起こすことが知られている^{13), 14)}。

またエチレンホルメートをラジカル開始剤の下で 160°C に加熱すると、エチルホルメートに転位することが報告されている¹⁵⁾。

このような事実から二つの酸素原子に囲まれた炭素原子上に不飽和結合をもったモノマーはラジカル開環異性化重合することが予想される。著者ら¹⁶⁾はプロモアセトアルデヒドのジエチルアセタールから合成したモノマー (8) をベンゾイルペルオキシド (80°C) で重合させると高分子量のポリエステルが得られることを見いだしている。

さらに興味あることは、8 はスチレンや MMA などのビニルモノマーと共重合して主鎖にエステル結合をもったポリマーが得られ、これはビニルポリマーの耐熱性の向上、加水分解性ポリマー、biodegradable polymer として期待がもてるであろう。

また、著者ら¹⁷⁾は 2-メチレンテトラヒドロフラン (9) を合成し、これをラジカル重合させるとポリケトンが得られることを見いだしている。

著者らは重合時に収縮しないモノマー合成の開発を検討し、一連の spiro ortho ester, spiro ortho carbonate, trioxacyclooctane, ketal lactone がカチオン触媒で開環重合する際、ほとんど体積収縮がなく逆に膨張することを見いだしている^{18), 19)}。特に不飽

多くの工業用ポリマーはラジカル重合で合成されているが、ラジカル重合性で重合時に収縮しないモノマーが見いだされれば工業的にみて応用面でかなり有用と考えられる。著者らは **10** を DTBP 開始剤で重合させると、前述したカチオン触媒で得られたポリマーとはほぼ同様な構造をもったポリマーが得られることを見いだした²²⁾。その重合は次のような機構で進行することが提案されている。すなわち、まず三級ラジカルが生成し、続いてホモアリルラジカルに転位し、重合が進行する。この重合は比較的高温(120°C)とDTBPのような半減期の大きい開始剤が必要である。

さらに著者ら²³⁾は、モノマー10の誘導体を次に示す方法で合成し、そのラジカル開環重合について検討した結果、同様な重合が起こることを認めた。

これらのモノマー (10~13) はスチレン, MMA, ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA), ジアルカルポナートなどのビニルモノマーと共重合する。その共重合体は少量のこれらの構造を導入することで

化学的、物理的性質を変えることが可能であろう。たとえば、ポリ MMA は熱的にかなり不安定で、熱により解重合する代表的ポリマーである。225°C で 30 分加熱するとその残存量は 78.6% であるが、**10** を 1% 導入すると 89.8% に増加する。さらに第 3 表に示すように **10** の含有量を増加すると残存量も増加する。すなわち、その熱安定性はかなり改善される。

また MMA が重合する際は約 23% の収縮を起こすが、10 と共重合することにより、その収縮をコントロールすることも可能であろう。

カルボナート基の加水分解しやすさを利用してポリマー末端にアリールアルコール構造をもったポリマーを合成できる。たとえば、**10** とスチレンの共重合体をアルカリ加水分解すると次のようなポリマーを得るこ

第3表 MMA-ジメチレンスピロオルソカルボナート(10)
共重合体の熱安定性

共重合体中の 10の含有量 (mol %)	N ₂ ふんい気下, 225°C, 30分後のポリマー重量残 存量 (%)
0	78.6
1	89.8
3	94.9
8	96.3

また、10 と親水性モノマー HEMA と共重合したポリマーは、希 NaOH アルコール溶液 (1%) で処理するとカルボナート基のみが加水分解し、末端にアリールアルコール構造をもった親水性ポリマーが得られる。

同様にエビクロルヒドリンとラクトン類から不飽和スピロオールソエステル類(14~16)を合成し、そのラジカル開環重合が検討された^{24), 25)}.

これらの重合を DTBP を開始剤として 120°C で行なうとエステル、ケトン基をもったポリマーが得られることから重合機構は次に示すような機構が提案された。

n の違いで重合速度の差はほとんどみられないが、生成ポリマーの分子量は第4表に示すように n が大きくなるにつれて増大する。これらのモノマーは60~70°Cでは単独重合はしないが、アクリロニトリル、MMA、無水マレイン酸誘導体とはよく共重合し、側鎖にスピロオルソエステル構造をもったポリマーが得られる²⁶⁾。

このポリマーをカチオン触媒で処理するとスピロオルソエステルの開環により、橋かけ時に収縮のない橋かけポリマーが得られる²⁷⁾.

3. おわりに

ラジカル開環重合についての二、三の例を紹介しながら、その考え方の一端を簡単に述べてきたが、ラジカル反応はイオン反応に比較して種々の side reaction が起こりやすく、反応の方向性に乏しいので、ラジカル開環重合するモノマー合成にはラジカル種による開環反応の方向性についての検討が必要であろう。

β -ピネン(17)の四塩化炭素とのラジカル反応は次のように進行することが知られている²⁸⁾.

第4表 不飽和スピロオルソエステル類のラジカル開環重合

モノマー	収率 (%)	IR(cm^{-1})	分子量
14 ($n=3$)	65	1,735, 1,710	2,800
15 ($n=4$)	70	1,720, 1,710	3,500
16 ($n=5$)	69	1,730, 1,710	7,000

この知見から無水マレイン酸などとの共重合も可能となる²⁹⁾。

また環のひずみによる異性化反応が比較的容易と考えられるアレンオキシド誘導体 (18) や α -メチレンオキセタン (19)、途中生成するベンジルラジカルの安定性に着目した α -メチレンフタラン (20) などの開環重合でポリケトンの合成も可能であろう。したがっ

てラジカル反応を復習しながら、ラジカル開環重合するモノマーを探索すれば、いくつかの新しいモノマーの出現も可能であると信ずる。またラジカル開環重合によって今までの重合方法で合成不可能なポリマーの合成、共重合によるビニルポリマーへの機能団の賦与も可能であろう。

最後にこの小文をまとめるに当たって激励して下さいました三枝教授に心から感謝いたします。また、この分野の仕事を遂行するに当たり、ご指導いただいた大河原信教授に深謝いたします。

文 献

- 1) D. H. Solomon: *J. Polym. Sci., Symposium*, **C 49**, 175 (1975)
- 2) 福田和吉, 垣内 弘: 化学, **31**, 652 (1976)
- 3) 大津隆行: 同上, **32**, 166 (1977)
- 4) G. B. Butler: *J. Polym. Sci., Symposium*, **C64**, 71 (1978)
- 5) G. B. Butler, R. J. Angelo: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3128 (1957)
- 6) A. L. J. Beckwith, A. K. Ong, D. H. Solomon: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A 9**, 115, 126 (1975)
- 7) T. Takahashi: *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 403 (1968)
- 8) I. S. Lishansky, A. G. Zak, E. F. Fechrova, A. S. Khachaturov: *Vysokomol. Soed.*, **7**, 966 (1965)
- 9) I. Cho, K. D. Ahn: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 751 (1977)
- 10) I. Cho, K. D. Ahn: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3169 (1979)
- 11) L. A. Errede: *J. Polym. Sci.*, **49**, 253 (1961)
- 12) B. Maillard, D. Forrest, K. U. Ingold: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7024 (1976)
- 13) E. S. Huysen, Z. Garcia: *J. Org. Chem.*, **27**, 2716 (1962)
- 14) D. Elad, R. D. Youssefyeh: *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 2189
- 15) B. Maillard, M. Cazaux, R. Lalande: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 1368
- 16) W. J. Bailey, *et al.*: unpublished data
- 17) W. J. Bailey, *et al.*: unpublished data
- 18) W. J. Bailey, *et al.*: *ACS Symposium Series*, **59**, 38 (1977)
- 19) 遠藤 剛: 高分子, **27**, 108 (1978)
- 20) T. Endo, W. J. Bailey: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1735 (1976)
- 21) T. Endo, W. J. Bailey: *Makromol. Chem.*, **176**, 2897 (1975)
- 22) T. Endo, W. J. Bailey: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 193 (1975)
- 23) T. Endo, W. J. Bailey: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2525 (1975)
- 24) T. Endo, W. J. Bailey: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 25 (1980)
- 25) T. Endo, M. Okawara, W. J. Bailey: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, in press
- 26) 遠藤 剛, 麦 才治, 大河原信: 高分子学会予稿集, **30**, 49 (1981)
- 27) 遠藤 剛, 麦 才治, 大河原信: 高分子学会予稿集, **29**, 975 (1980)
- 28) G. du Pont, R. Dulov, G. Clement: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1950**, 1056
- 29) W. J. Bailey, *et al.*: unpublished data