汎用有機化合物を用いる炭素ラジカル重付加反応 —発想の転換—

重合反応性がきわめて低いことで知られているペルフルオロイソプロペニル基 ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)-$) に対する新規ラジカル付加反応を展開し、環化重合および重付加による新しいタイプの含フッ素ポリマーの合成に成功した。反応を詳細に検討し、フッ素化炭素ラジカルと水素化炭素ラジカルとの相互変換が重要であり、フッ素化炭素ラジカルの反応性が制御できることを指摘した。

成 田 正
藤 原 広 匡

1. はじめに

ビニル化合物のラジカル重合で、単独重合反応性のない化合物が、他のビニル化合物との交互共重合により高分子量体が得られる例は数多く知られている。これらの反応系では、成長活性種の変換が交互に行われ、A 末端ラジカルには B モノマーが、B 末端ラジカルには A モノマーが反応する結果、交互共重合体が生成する。フッ素化ビニル化合物は、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなど少数の例外を除き、単独重合性がきわめて低いことが知られている一方で、炭化水素系ビニルモノマーとの交互共重合の例は多数ある¹⁾。フッ素化炭素ラジカルは炭化水素系ビニル化合物と反応し、水素化炭素ラジカルはフッ素化ビニル化合物と優先的に反応するため、交互共重合体が生成する。

最近、ヘキサフルオロイソプロペニル基 ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)-$) を有する化合物の簡便な合成法が、比較的安価に入手できるヘキサフルオロイソプロパノール ($(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$) を原料として開発され²⁾、2-ベンゾキシペンタフルオロプロペン ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OCOC}_6\text{H}_5$) (BFPF) のビニル重合反応性について検討されたが、予想どおり単独重合体は得られなかった。一方、ラジカル反応性を検討した結果、付加反応性が高いことが見いだされ、テレフタル酸 (α -トリフルオロメチル- β,β -ジフルオロビニル) ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$) (BFP) と 16 当量の 1,4-ジオキサンとから

分子量が 1 万程度のポリマーが生成することが報告された (式 (1))³⁾。

この重合反応について検証した結果、スキーム 1 に示す機構が提案された。これによると、開始剤ラジカルが 1,4-ジオキサンから水素を引き抜き、生成するジオキサンラジカルが BFP に付加し、BFP 部位の α -位にフッ素化炭素ラジカルが生成するが、速やかに末端のジオキサン部位から水素を引き抜く 1,5-ラジカルシフトが進行し、水素化炭素ラジカルに変換される。このラジカルの相互変換が繰返されることにより、重付加反応が進み、高分子量体が生成したと考えられる。

この反応は、炭素-水素結合を有する有機化合物に広く展開できるものと考えられ、1,4-ジオキサンのほかに、クラウンエーテル、シルセスキオキサンなどの環状エーテル類、ヘキサンなどの炭化水素類、ジホルミルアルカンなど、汎用有機化合物を出発物質とするポリマー合成が可能であることが判明しており、総説にまとめられているので参照されたい^{4),5)}。ラジカル機構による重付加反応の例はきわめて少ない。

NARITA, Tadashi (左)

埼玉工業大学大学院工学研究科物質科学工学専攻 (369-0293 埼玉県大里郡岡部町普濟寺 1690)・教授、工学博士。1968年 東京大学大学院工学系研究科合成化学専門課程博士課程修了。専門は高分子合成化学。

FUJIWARA, Hirotada (右)

(同上)、工学博士。2004年 埼玉工業大学大学院工学研究科物質化学工学専攻博士後期課程修了。専門は高分子合成化学、機器分析。

Next Step of Polyaddition by Carbon Radical Utilizing Usual Organic Compounds

スキーム 1 BFP と DOX との重付加反応機構 (R=−OCOC₆H₄COO−)

求核性的水素化炭素ラジカルは、フルオロオレフィンには高い反応性を示し、求電子性のフッ素化炭素ラジカルが生成する。そのフッ素化炭素ラジカルに近く反応可能な基を用意し、水素化炭素ラジカルに変換できれば、重合反応が進行するものと考えられ、フッ素化炭素ラジカルが反応性が制御できる。ここでは、この着想に基づき設計された 3 種の化合物の重合反応について述べる。

2. ビニル酢酸ペルフルオロイソプロペニルの環化重合

フッ素化炭素ラジカルに近くアリル基が存在すれば、分子内付加により環化重合が進行すると考えられる。このアイデアに基づきビニル酢酸ペルフルオロイソプロペニル (CF₂=C(CF₃)OCOCH₂CH=CH₂) (FIA) の環化重合が試みられた⁶⁾。その結果、BPO, AIBN を用い、バルク条件下、80℃ 以下で重合を行った場合に、ポリマーが得られた。生成物は、分子量が約 10 万程度の高分子量体を含む二峰性の分子量分布を示す重合物であることがわかった。

FIA とベンゼンチオールとの等モル反応を行った結果、アリル基に対しチオラジカルが付加した非環状テロマーと、ペルフルオロイソプロペニル基が関与した 5 員環を含むテロマーが生成した。得られたポリマーの構造について検討した結果、5-exo 環化反応が進行することにより得られる 5 員環構造とアリル基の付加重合体構造とを有する高分子量体であり、¹⁹F NMR 測定により環化率は 70～80% と求められた。以上の結果より、反応機構はスキーム 2 と推定された。BPO から発生するベンゾキシラジカルがアリル基に付加し、水素化炭素ラジカルが生成する。このラジカルが FIA のペルフルオロイソプロペニル基に付加し、フッ素化炭素ラジカルが生成する。このラジカルは、近くにアリル基が用意されているため、分子内付加反応が進行し、5 員環構造を形成し、水素化炭素ラジカルに変換され、ペルフルオロイソプロペニル基への付加が繰返されることになる。

スキーム 2 FIA の環化重合反応機構

この環状ポリマーを塩基性条件下で加水分解することにより、親水性のヒドロキシル基およびカルボキシル基と疎水性のフルオロアルキル基とを一セグメント中に有するポリマーが合成できる。

3. ペルフルオロイソプロペニルトリエチルシリルエーテルの自己重付加

スキーム 1 で、水素引き抜きによるフッ素化炭素ラジカルと水素化炭素ラジカルとの相互変換を伴う重付加について述べたが、この相互変換を分子内水素引き抜きにより行う反応系について紹介する。

ペルフルオロイソプロペニル基ヘラジカルが付加して α-位に生成するフッ素化炭素ラジカルに近く、容易に引き抜かれる水素が存在する基が用意されている化合物が設計された⁷⁾。ペルフルオロイソプロペニルトリエチルシリルエーテル (CF₂=C(CF₃)OSi(CH₂CH₃)₃) (FTEE) の重合反応を試みた結果、BPO やジ-tert-ブチルペルオキシド (DTBP) など過酸化物開始剤を使用した場合に高い反応性を示し、分子量が 60 万程度の高分子量体を含む分子量分布の広い重合体が得られた。ポリマーの構造を解析した結果、メチ

図1 FTEE 重合反応挙動

[開始剤: BPO, 3 mol%; 反応温度, 80°C] (a) 反応時間: 10 分; FTEE 転化率: 痕跡, (b) 20 分; 2%, (c) 30 分; 4%, (d) 1 時間; 10%, (e) 2 時間; 27%, (f) 4 時間; 36%, (g) 8 時間; 57%, (h) 16 時間; 67%, (i) 31 時間; 98%.

ル炭素とペルフルオロイソプロペニル基とが結合していることがわかった。

FTEE の自己重付加挙動を GPC を用いて検討した結果を図1に示す。これによると、反応初期では、分子量が 9,800 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.55$) の一峰性の分子量分布を示す重合体が生成しており、一般的なラジカル重合と同様の連鎖反応挙動を示すことがわかった。反応時間が長くなるにつれて、高分子量体が生成するとともに、分子量分布が広がる。この重合反応では開始剤濃度を高くするとゲル化するので、反応後期では分岐ポリマーが生成し、その結果として分子量および分子量分布が増大しているものと考えられる。

以上の結果より、反応機構を考察した(スキーム3)。開始剤から生成するラジカルが、FTEE のペルフルオロイソプロペニル基と反応して、 α -位にフッ素化炭素ラジカルが生成する。この場合は、メチル基が α -炭素に対し5員環構造を取ることができるため、1,5-ラジカルシフトによる分子内水素移動反応が進行し、メチル基上にラジカルが生じる。この水素化炭素ラジカルは、求核性であるためフルオロオレフィンに対し選択的に反応する。これらの反応の繰返しにより重合体が得られると考えられる。FTEE には、

フッ素化炭素ラジカルが反応できる水素が9個も存在するため、反応の初期段階から分岐構造をもつ重合体が生成することも考えられるが、フッ素化炭素ラジカルが常に優先的に分子内変換され水素化炭素ラジカルになるため、多分岐化の反応が抑制されているものと思われる。

類似の構造を有するペルフルオロイソプロペニルフェニルジメチルシリルエーテル($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$)の場合は、開始剤ラジカルの付加は進行するが、生成するフッ素化炭素ラジカルに対する分子内水素移動反応が進まないため、重合体が得られない。2-ブチロキシペンタフルオロプロペン($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OCOC}_3\text{H}_7$)および2-メトキシアセトキシペンタフルオロプロペン($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\cdot\text{OCOCH}_2\text{OCH}_3$)の場合は、開始剤ラジカルの付加反応すら進行しない。

4. BFP とジエトキシジメチルシランとの重付加反応

BFP とアルキルシラン類との重付加に着目し、ジエトキシジメチルシラン($(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$) (DEOMS) との反応によるポリマーの合成について述べる⁸⁾。重付加反応の結果の一部を表1に示す。これによると BFP に対して過剰量の DEOMS を添加した場合に、高分子量体が生成し、当モル反応では生成物が得られないことがわかる。DTBP を用いた場合には、約 60 万の高分子量体を含む分子量分布の広いポリマーが生成する。重付加体の構造解析の結果、ペルフルオロイソプロペニル基は、DEOMS のメ

表1 BFP とシラン化合物との重付加反応

シラン (mmol)	BFP (mmol)	開始剤 (mmol)	収率 (%)	$\overline{M}_n$ ($\times 10^4$)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
DEOMS	40	2.5 BPO	1.0	27	0.68
	40	5.0 BPO	2.0	44	0.61
	40	10.0 BPO	1.0	23	0.29
	40	20.0 BPO	1.0	0	
	40	40.0 BPO	1.0	0	
	40	20.0 DTBP	1.0	61	3.87
	40	5.0 AIBN	1.0	0	
DMOMS	40	40.0 BPO	1.0	0	
	40	5.0 BPO	1.0	0

スキーム3 FTEE の自己重付加反応機構

スキーム 4 BFP と DEOMS との重付加反応機構 (R = -OCOC₆H₄COO-)

チレン炭素と結合していることが判明した。

提案された反応機構をスキーム 4 に示す。これによると、DEOMS から水素引き抜きにより生成する水素化炭素ラジカルが BFP のペルフルオロイソプロペニル基と反応し、BFP 部位の α -位にフッ素化炭素ラジカルが生成する。このラジカルが、1,7-シフト機構により水素化炭素ラジカルに変換され、重付加反応が進行するものと考えられる。このとき生成する中間体は、両末端にペルフルオロイソプロペニル基を有しており、出発物質である BFP とほぼ同等の反応性を示すものと思われ、過剰量存在する DEOMS の濃度には影響されずに重合反応が進むものと考えられ、高重合体が得られる要因のひとつとなっているものと推定される。一官能性の BFP と DEOMS とのモデル反応の結果によると、BFP と DEOMS との 1:2 付加体が優先的に生成し、1:1 付加体の生成は少量であった。一方、反応時間とともに分子量は増大し、分子量分布が広がる傾向を示すので、逐次重合反応挙動を示すことがわかる。これは、BFP の転化率が 100% に達した後も分子量分布が増大していることから支持される。

ラジカルシフト機構は有機化学反応ではしばしば見いだされるが、1,7-シフトを伴う例はきわめてまれである⁹⁾。

この反応では、水素引き抜き反応により水素化炭素ラジカルが生成し、ペルフルオロイソプロペニル基に付加する。生じたフッ素化炭素ラジカルは、水素引き抜き反応により再び水素化炭素ラジカルに変換され、フルオロオレフィンへの付加能力が維持される。

DEOMS と類似の構造を有するジメトキシジメチルシラン ((CH₃)₂Si(OCH₃)₂) (DMOMS)、2,2-ジエトキシプロパン ((CH₃)₂C(OC₂H₅)₂) (DEOP) の場合には重合体が得られる条件は見いだされていない。BFP と DMOMS との反応は、反応時間とともに 1:1 付加体と 1:2 付加体の生成量がほぼ平行して増大しており、1:1 付加体が生成した後、1:2 付加体が生成する逐次反応により進行しているものと考えられる。DEOP の場合には、分子の中心に結合距離の長いケイ素原子がないため、立体障害や分子の柔軟性欠如などにより、反応しないものと思われる。

5. おわりに

求電子性のフッ素化炭素ラジカルの反応性を制御し、分子内付加反応および水素引き抜き反応などにより、高い選択性で水素化炭素ラジカルに変換し、反応を継続させることにより高重合体を生成する反応を確立した。フッ素化炭素ラジカルの反応性を制御することは難しいが、水素化炭素ラジカルに変換することにより、フルオロオレフィンへの高い付加反応性が維持される。このように化学種を相互変換しながら進行する反応が設計できれば、重合しないビニル化合物をポリマー合成に展開できるものと思われる。また、この反応は、出発物質として炭素-水素結合を有する多くの汎用有機化合物を用いることが可能であり、それらを高分子主鎖中に取り込むことができるため、従来知られている高分子合成法では到底考えられないような分子構造を有するポリマーの合成が可能になるとと思われる。

高分子合成研究を推進するにあたり、成長活性種を長く生き続ける反応系をいかにして産み出すかが醍醐味である。

文 献

- 1) L. A. Wall, Ed.: "Fluoropolymers," Wiley-Interscience, New York, 1972
- 2) C.-P. Qian, T. Nakai: *Tetrahedron Lett.*, **29**, 4119 (1988); C.-P. Qian, T. Nakai, D. A. Dixon, B. E. Smart: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4602 (1990)
- 3) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana, K. Enomoto, Y. Inagaki, Y. Yoshida: *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 485 (1998)
- 4) 藤原広匡, 成田 正: 高分子加工, **52**, 264 (2003)
- 5) 成田 正: 未来材料, **3**(12), 37 (2003)
- 6) 藤原広匡, 成田 正, 浜名 浩: 高分子学会予稿集, **52**, 1218 (2003)
- 7) H. Fujiwara, T. Narita, H. Hamana: *J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.*, **41**, 2743 (2003)
- 8) H. Fujiwara, T. Narita, H. Hamana, N. Horie: *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2357 (2002); *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 733 (2003)
- 9) J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba: "Free Radicals in Organic Chemistry," John Wiley & Sons, New York, 1995