非共役ジエンの付加環化反応

田 伏 岩 夫*・藤 田 佳 平 衛*

Addition Cyclization of Unconjugated Dienes.

Iwao TABUSHI* and Kahee FUJITA*

序

重合化学の分野において、非共役ジエンをカチオン、アニオン、ラジカルあるいは配位型の触媒により重合させ、環状のユニットをもつ飽和のポリマーを作る、いわゆる環化重合 (cyclopolymerization) はすでに目覚ましい進展を遂げて、一応一段落ついたとみるべきだが、著者らの行いつつある、非共役ジエンの酸化的あるいはカチオンの付加環化反応の研究を含めて、非共役ジエンがイオンの、ラジカルの、あるいは光化学的に環化する反応がかなり発見され、他の方法では容易に合成し得ない種々の環状（とくに脂肪族多環）化合物への新しい合成ルートとして注目をあびる様になってきた。他方、カルボニウムイオン、カルバニオン、ラジカルなどが共役しない二重結合によって安定化 (anchimeric assistance) をうけることが、とくにカルボニウムイオンの場合について（多くは nonclassical carbonium ion）多くの有機物理化学者の努力によりはっきりしてきた。そして実はこの二組の、共に重要な観察は相互に深く関連しているように考えられるのであるが、このようなアプローチは従来あまり試みられていない。それどころか非共役ジエンの付加環化にしても、カルボニウムイオンの非共役二重結合の安定化にしても、まとまった形の総説がほとんどみられない。したがってこの両者の関連について考察しながら、これらについての従来の文献を整理してみた。

I. 非共役ジエンの二つの π -電子系の相互作用の本性

非共役ジエン間の相互作用に関連するいろいろの問題

* 京都大学工学部合成化学科(京都市左京区吉田本町)

* Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University (Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Japan)

の発展過程をきわめて簡単化して模式化すれば次のようにでも表わされるであろうか。

そして実際には系統的な付加環化の研究例は今なお十分多いとはいえず、非共役ジエン間の相互作用の本性も従ってはっきりしていない。しかし本稿ではまず最初に非共役ジエン間の相互作用の本性を概観しながら、やや断片的だとお叱りを覚悟の上で一応の仮説を提出し、ついで章を追って発展過程を逆にたどりながら、その論拠となる個々の現象を説明し、また相互間の関連を述べて行きたいと思う。

1. 非共役ジエン間の相互作用にかんする二つの説明
古くから共役しない二重結合同時に化学反応が起ることが時折認められていた。たとえば次のような場合である。

Ingold は 1,4-ジエン¹⁾あるいは 1,5-ジエン²⁾が反応時に普通の直鎖オレフィンとしての生成物を与える場合と、環化生成物を与える場合とがあるのは、(1) か (2) のように、共役していない二重結合同時に直接の「空間を通る」相互作用 (interspacial interaction) があるためだと考えた。この考えは明らかに分子内水素結合や、種々の反応（たとえば メーヤワイン・ポンドルフ還元）の分子内環状機構などを頭においてえがいたきわめて自然な picture である。

そして相互作用があることはきわめて広範囲の実験事実から確認することができる。たとえば 1,6-ヘプタジエンおよび類似物質では、対応するモノオレフィンに比べて重合反応性がずっと大で、また生成したポリマーは環状構造をとっている（詳しくは第3章参照）。このような事実から Butler は次のような相互作用を考えている。

実際に速度データをしらべても、ジアリルジメチルシランとアリルトリメチルシランのラジカル重合の活性化エネルギーは、前者の方が 9 kcal も少ない³⁾。また非共役ジエンの UV における $\epsilon_{\max}$ の大きさと環化重合し易さの間には対応関係があって、相互作用が直接反応性と結びついていることの証拠と考えられている⁴⁾。その他多くの研究グループからこのような相互作用を間接に支持するデータが提出されている。

上に述べたような直接（空間的）の、非共役二重結合間の相互作用という考えに対する有力な別の考え方は超共役効果である。ここでなぜ直接相互作用の考えでは不十分かという、たとえば非共役ジエンの UV 吸収の $\lambda_{\max}$ は対応するモノオレフィンと多くの場合殆ど同じである。またシクロヘキサジエンの X-線の研究では、この化合物は直接相互作用が起っている必要条件であるはずの (3) の構造 (cisoid) をとらずに, transoid 構造 (4) をとっている⁵⁾。とくに後の事実を考慮すれば相互

作用は炭素鎖を通る超共役効果に帰すべきだと考えられた。

2. 空間相互作用と、遠距離超共役効果に対する新しい解釈 上記のような二つの考え方は、最近の理論化学の進歩によりそれぞれ新しい武器を持つに至り、最初の考え方よりかなり明確化された。次にこの新しい考え方の基礎について若干説明を試みようと思う。

第2章で詳しく述べるように、孤立したカルボニウム

イオンと π -電子系が相互作用することが近年主として米国で（主に Winstein, Roberts, Bartlett の3グループによって）盛に研究の対象としてとりあげられ、膨大な結果がえられた。主として研究は S_N1 反応で生成するカルボニウムイオンが共役位置にない二重結合により「著しく」安定化される、すなわち S_N1 型ソルボリシスが著しく加速されることと、二重結合が関係した生成物が得られることに集中されていて、このような反応では遷移状態でカルボニウムイオンが二重結合と強く相互作用していることを明らかにしている。たとえば、プロ

シレート (5) のアセトリシスでは (7)~(9) のような生成物がえられ、しかもソルボリシスの速度は (5) の代りに対応する飽和のプロシレートを用いると 1/4 に低下する。(7), (8) はそれぞれ (6) のような non-classical carbonium ion に対して溶媒の攻撃が a, b から起ったとして説明され、不飽和結合の加速効果と併せてカルボニウムイオンが二重結合と強く相互作用していることが明らかである⁶⁾。シクロペンチルエチルノシレートではメチル置換により速度が表 1 のように増加するので、 $C^\oplus$ は $C=C$ に対して (10) のように対称的に相互作用していることがわかる。もし相互作用が (11) のように不对称と仮定すると、第二のメチル置換が第一のメチル置換と同程度に加速効果を示すことが説明されないからである⁷⁾。

表 1 メチル置換の加速効果、ノシレートのアセトリシス

一般に $C^\oplus$ と二重結合の相互作用はきわめて大きく、また立体化学的にきわめて特異的であって、（たとえば対称性・距離などが理想的になっている (12) では、飽和の化合物の実に 10^{11} 倍の速度でソルボリシスする⁸⁾）。この場合の相互作用は直接空間的に起るとみなさねばならず前節の空間相互作用に有力根拠を与えたことになる。

(12)

最近 Hoffmann と Woodward とは electrocyclic reaction すなわち共役系の分子内同時付加環化反応(13)や sigmatropic reaction すなわち共役系を含む σ -結合の同時生成・切断反応(たとえば Cope 転位)について理論的考察を試み、両反応点における電子の波動関数の対称性が反応の方向に重要な役割をはたすことを明らかにした⁹⁾。

(13)

そしてこの有用で美しい法則の拡張が種々検討され始めているけれども、たとえばジエンとモノオレフィンの Diels-Alder 付加環化あるいはモノオレフィン同志の cycloaddition (2-2 付加環化)にも Hoffmann-Woodward 則が適用され得ることからみて、非共役ジエンでも全く同様に二つの二重結合の π -電子の重なり合いがエネルギー的に有利となる条件が存在し、かつ分子間の相互作用に比べてエントロピー的にも非常に有利な場合があると思われる。この理論は空間的な相互作用に対する一つの根拠を与えるものであり、またこの仮説の妥当性を示唆するような実験事実が若干見出されつつある。

たとえば α, β -不飽和カルボニルは一般に容易に光付加環化(分子間または分子内)するが β, γ -不飽和カルボニルは普通付加環化しない。しかしながら(14)のように β, γ -位の二重結合とカルボニルとが平行で電子軌道の重なり合いの強い場合には容易に光により分子間付加環化を行う¹⁰⁾。

(14)

30%

しかし現在までのところ相互作用が空間的であることの決定的な証拠はない。

一方、反応のさい、遠距離にある二つの二重結合が超共役相互作用すること、換言すれば超共役効果が σ -系を通して伝わる、いわゆる伝達係数が異常に大きいことが非共役ジエンの超共役相互作用の弱点であった。ところが Hoffmann らの仕事の拡張として(16)のような「空間的超共役」効果を考えてよいのではないかとされている。

(16)で、二つの π -系がほぼ平行に位置しているとき、一つの σ -結合がこの π -面に対してほぼ垂直であると、

(15)空間的直接(π - π)相互作用 (16)空間的超共役相互作用

π - σ - π の重なりによって π -電子間に相互作用が生じると考えるわけである。この考えによれば(16)に示すように *cisoid* 構造だけでなく *transoid* 構造でも相互作用を考えてよく、したがって X-線の結果から少なくとも結晶中では *transoid* 構造(4)をとるという事実と矛盾しないように思われる。

3. 非共役ジエンの動的相互作用の仮説 前二節で論議してきた空間的直接相互作用および超共役相互作用はいずれも π -電子系が最初から相互作用している状態に関するもので、スペクトルなどと直接に結びつくものではあるが、UV, IR, NMR などの数多くのデータから明らかなようにこの相互作用(静的)は非常に小さいものである。ところが次章以下に具体例について示すように、実際の反応時における非共役ジエンの二重結合間の相互作用はとても大きい。したがって著者は反応時には二重結合間に動的相互作用が働くという仮説を提出したい。ここで動的という言葉の意味は、たとえば芳香族化合物の反応において一般に適用されるハメット則が、特に電子欠乏度の大きい反応では成立せず、反応の遷移状態において置換基からの付加的な共鳴電子供与を要求する事実¹⁷⁻¹⁹⁾、また同じく電子欠乏反応では脂肪族の置換基数²⁰⁾では速度が説明されず、反応の遷移状態において置換基からの付加的な超共役電子供与が要求される事実²¹⁾と同様に考えたものである。

動的相互作用の仮説を用いて非共役ジエンの相互作用を整理すると、

種 類	本 性	現 象
静的相互作用	直接の π -電子の重なり合い 超共役	IR, UV, NMR スペクトルその他の物理性
動的相互作用	カチオン(etc)と二重結合の π -電子の直接の重なり合い 超共役二成分(π - π -試薬)相互作用	反応(環化, 立体化学, 反応性, 選択性)
	金属と二重結合の重なり合い 金属により誘起された二重結合同志の重なり合い	complex 生成 反応(立体特異的)

以下に動的相互作用をカチオン攻撃の場合を例にとって、著者らの仕事を中心にして説明する。非共役ジエンがカチオンの攻撃を受け(17)のように段階的に付加が起るとすれば、

付加環化に導く段階(b)は、次章に記すカルボニウムイオンの二重結合との相互作用と同じで、この相互作用(18)は既に述べたようになり強い。ただ、非共役ジエンの場合は、二重結合で安定化された非古典的カルボニウムイオン(18)に導かれるより以前に、カチオン、

Xが接近するにしたがい、部分陽電荷が一方の π -電子系に誘起されるので、この時点で非共役二重結合間の相互作用が生じ、カチオンの接近と共にだんだん増加してくるであろう(19)。したがって、このさい部分陽電荷が非共役位のもう一方の二重結合で安定化される安定化エネルギーは、部分陽電荷、非共役二重結合の電子密度などのほかに、相互作用する距離の関数であって、その条件における、相互作用配置をとるためのエントロピー損失が、安定化エネルギーより小さいところで相互作用による安定化が起るという前提で考えなければならない。

このような非共役ジエン間の相互作用は、当然エント

ロピー損失のない rigid な系で非常に有効に働くことが予想される。たとえばシス、シス-1,5-シクロオクタジエン(20)では二重結合間の相互作用がきわめて大きく、 $X^{\oplus}-Y^{\ominus}$ 型の試薬によってしばしば非常に高い環化率(ka/

X-Y: CH_3OCH_2OAc , $CH_3OCH_2OCH_3$, $AcOCH_2OAc$, $ClCH_2OCH_3$, $ClCH_2OAc$ など

ka)を示す²²⁾。これに対して自由運動するような1,5-ヘキサジエンや1,6-ヘプタジエンでは環化率はかなり低く、相互作用のためのエントロピー損失が重要なことを示している。

また $X^{\oplus}$ の付加してくる方向については、ビシクロ環でendoが多いことから、主として(21)のように、付加点にかんして、相互作用している二重結合と反対側から $X^{\oplus}$ が接近すると考えられ、(22)のような $\pi-X^{\oplus}-\pi$

型の π -complexよりも $X^{\oplus}-\pi-\pi$ 型の π -complexを通して反応して行くことがわかった²³⁾。

以上のように種々検討してみると、さきに行った分類のうちで、非共役の二重結合間の静的相互作用はあまり大きくなく、物理的測定の精度ぎりぎりのところで、また他の二次的な効果と同程度の大きさのところで議論されるため、その本性が直接の相互作用かそれとも超共役効果かを決定することはかなり困難であるが、動的相互作用はこれよりかなり顕著な効果で反応を支配するので、その本性は必ずしも静的相互作用とは同じでなくともよいわけである。そして動的相互作用は部分陽電荷と非共役二重結合の相互作用であるから、非共役不飽和カルボニウムイオンの安定化と同様、主として直接の軌道の重なり合いから生じたもの(とくにrigidで好位置のとき相互作用が大きいことなどから)と断定してもよいであろう。

II. イオン、ラジカルと非共役二重結合との相互作用

I・2で二、三の例について述べたようにカルボニウムイオンは共役しない位置にある二重結合と相互作用し、カルボニウムイオンを安定化する(したがって S_N1 ソルボリシスの場合は速度を大きくする)と同時に環化

生成物を与える。(もちろん共役する二重結合との相互作用(23)は非局在化カルボニウムイオン,あるいはカルボニウムイオンの共鳴安定化としてよく知られている)。

もっとも,どの程度促進効果があり,またどの程度環化生成物を与えれば non-classical ion とみてよいかはなかなか微妙な問題である²⁴⁾。ある場合には顕著な相互作用がありながら全然環化生成物を与えないこともある。たとえばよく採られる例であるが,コレステリルクロリド(24)をソルボリシスすると,完全に構造を保持した生成物(25)がえられるが,対応する飽和の化合物(26)では反転した生成物(27)がえられる²⁵⁾。

そしてソルボリシスの速度も(24)の方が(26)より100倍くらい($Y=OTs$, $50^\circ C$ で119倍²⁶⁾, $Y=Br$, $100^\circ C$ で79倍²⁷⁾)大きい。このような立体化学と反応性とは(28)のような相互作用したカルボニウムイオンを考えないと説明できない。すなわち(28)は(24)からYが

上方へ離脱するとき, $C=C$ が脊面から関与してきたもので,この安定化によりソルボリシスの速度が大となる。また新に X^- が入るとき,すでに安定化に関与していた $C=C$ が脊面へ離脱しながら上方から X^- が入るため,結局構造が保存される。このように相互作用がありながら環化しないこともあり,この場合でもメタノリシスでは実際に環化生成物(29)が得られるのであって,環化率にかんしては,なお不明の点が多い。しかし一般には環化率は相互作用の程度と深く関連しており,そして環化率からみると5員環,6員環に閉環するもの,換言すれば1,5-および1,6-相互作用が起り易いことがわかる。以下に若干の例をあげる。6員環相互作用が一般に他の相互作用より

有利なことは,5-ヘキセニル誘導体(30)が4-ペンテニル(31)あるいは6-プテニル(32)誘導体に比べて環化生成物を多く与えることから明らかである。(31), (32)からは環化生成物がえられず,直接置換体のみがえられ(32)の代りに α -トルエンスルホン酸エステルを用いた場合にも環化アルコール(33)はわずか1%の収率でしか得られなかった。また(30)のソルボリシス速度は相当する飽和化合物の2倍であった²⁸⁾。

β -位にアルキル置換基があると,環化と,末端二重合の内側への移動とが起る。

(34)では,ソルボリシス速度は相当するヘキシルスルホネートの20倍にも達し主として5員環生成物を与える。これは中間カチオン(35)が(36)よりずっと安定なためと考えられ,(37)のような β -アルキル- ω -エス

テルではそのままの7員環相互作用による生成物 2-メチルシクロヘプタノールは微量しか得られず、あとは二重結合の内側移動による (34) が生成し、これに由来する上記の生成物が主となる²⁹⁾。環状不飽和スルホネートの場合でも6員環相互作用が最も有利であることは次の諸例からわかる。(38) では4員環相互作用となり、生成物からは相互作用は無視できるが³⁰⁾、(39)では5員環相互作用 (40) をとり、しかも (40) は対称性がよいので I・1 記載のように相互作用に有利で環化物 (41) を生成する⁶⁾。

一般に環状化合物では構造が rigid なために相互作用がエントロピー的に有利であり、5員環でも相互作用が強い。たとえば 4-シクロオクテニルプロシレート (42) は主として環化ソルボリシス生成物を与える³¹⁾。

しかし5員環相互作用と6員環相互作用では、環状の出發物といえどもやはり6員環が有利である。すなわち、(43) は5員環、6員環相互作用が可能であるが、生成物はほとんど6員環である^{31a)}。

ラジカルについても遠距離 π -電子系との相互作用のデータは散見されるが系統的、理論的な研究はみられない。現在二、三のラジカル反応における非共役二重結合

の役割を著者らの研究グループで検討中であるが詳細は別の機会にゆずりたい。

ラジカルが π -電子系と相互作用して安定化されること、またその相互作用には特定の構造要因があることは、たとえば次の例から明らかであろう。すなわち、 $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ と $\cdot\text{CCl}_3$ との付加反応では、 $n=2$ のとき付加反応性が最大となり、 n がさらに増すと反応性は低下して行く。これは、 $n=2$ のときビニル基が丁度フェニル面上に折れ返り、攻撃ラジカルが (44) のようにベンゼン- π 系とラジカル- π complex を生成し、これが折れ返っていて都合の良い位置にあるビニルに付加すると考えられており³²⁾、ビニル基の折れ返りは n.m.r. スペクトルの化学シフトから支持されている。なおシクロブテニウムカチオン、ノルボネンの化学は他に紹介も多いので本稿では割愛した。

III. 非共役ジエンの付加環化

1. カチオンの付加環化 概して付加環化は中間カルボニウムイオンの安定な方向に、そして5員および6員環の相互作用が起り易いという条件にしたがって、進行するが、中間カルボニウムイオンがむしろ不安定な向きに進むこともあり、第1章で記したような動的相互作用が協奏的に起ることを示している。

メチル基がない場合でも収率は下がるが同じ方向に反応する。

簡単なヘキサジエン類はそのままは環化しない。

ある種のヘキサジエノンは酸触媒によりあたかも 1,5-ジエンとして付加環化後、脱離 (H^+) が起ったようにみえる生成物を与える。たとえば (48) である。

(49) を D_3PO_4 で処理すると、D 1 個を含むシクロペンテノン (50) がえられるので、カルボニルと共役しない $C=C$ への D^+ 攻撃に伴う環化、脱離と考えられた³⁹⁾け

れども、その後の実験で (i) 生成物のオゾン酸化でえられるメチルコハク酸には D が 1 個含まれる、(ii) SeO_2 酸化してえられる (51) には D が全然含まれないことから、(50) がまず (52) に異性化したのち D^+ をカルボニル隣接位に付加する機構で付加環化、脱離が起ったものと結論された⁴⁰⁾。

同様の 1,4-ヘプタジエノンの付加環化は次のようなルートでも観察されている⁴¹⁾。

1,5-ヘキサジエンは四酢酸鉛で酸化すると付加環化生成物を与えるが、著者らはこの反応でメチル付加や、水素ひきぬき反応が起らないことからカチオンの攻撃を考えている⁴²⁾。

すでに I.3 で触れたように *cis,cis*-1,5-シクロオクタジエンでは二つの二重結合がほぼ平行に、ずれなく、しかも互に π -電子雲を重なり合わせて位置している。したがって試薬の接近に伴う動的相互作用が最大限に働くためきわめて付加環化し易い。著者らはこの化合物を用

いて種々の付加環化反応を研究しているが、環化率、脱離率、転位率、*exo/endo* 比率などからカルボニウムイオン反応の本質的な機構が徐々にはっきりしてきたように思われる⁴³⁾。以下に若干の反応例のみをあげる。

2. ラジカルの付加環化 非共役ジエンのラジカルの付加環化は割合研究されているが、これは次章の環化重合にしばしばラジカル源が用いられるため、比較のうえで、あるいはモデル反応としてしらべられている場合が多い。しかし生成物はしばしば、他の方法で得難いものである所以で合成的な意味も大きい。まず 1,5-シクロオクタジエンの場合であるが、単離される生成物はほとんど付加環化物であって、収率が低いのはテロメリゼーションのためと思われる。

ところが $X=NMe_2$ では N-メチルのラジカル付加物 (53) もほぼ等量生成した。

他に適当な基質が存在しない場合には、ラジカル源からのラジカルはシクロオクタジエンから水素ひきぬきを行う。たとえば過酸エステルと銅塩では (54) と (55) とが生成する⁵⁰⁾。

1,6-ヘプタジエン型の化合物は非常にラジカル環化をうけ易い、たとえば

しかしジアリルエーテルの場合は n.m.r. スペクトルの解析から、少なくともクロロホルムの付加では5員環を生成することが明らかにされた⁵³⁾。もちろんこの場合、三重結合の内側シフトが先に起った可能性もある。

ここでラジカル付加環化の機構を多少考察してみた。イオンの付加環化との顕著な相違は立体化学にあり、たとえば 1,5-シクロオクタジエンでカチオンの *endo* 方向からの導入に対して、ラジカルは上例でもわかるように *exo* から入ってくる。またカチオンでは常に脱離・転位生成物を多く伴うが、ラジカルでは適当な分子間反応が後続する。この相違は次のように考えるとうまく説明できるのではないと思われる。まずカチオンの反応では中間に裸のカルボニウムイオンができるのはきわめて不安定で、中間体の溶媒和が要求されるが、好都合な位置にある非共役の π -電子系は強くカルボニウムイオンと相互作用する。しかしラジカルの場合、(G.A. Russell により溶媒和が起ることは確められてはいるが) 安定化をそれ程切実に要求しない。したがって後続段階において、ラジカルの場合には中間体が安定で連鎖生長、連鎖移動などの分子間反応を行う寿命があるが、カチオンではこれとかなり激しい競争として脱離・H-シフト、C-シフトなどの分子内安定化反応が起ってしまう。また立体化学についても(ラジカル反応の場合、条件がより苛酷なので初期生成物の異性化たとえば *endo*→*exo* が起った可能性もあり、この点は著者らのグループで検討中であるが) やはり上の仮説、換言すればカチオン付加環化では顕著な動的相互作用が要求され、ラジカル付加環化では動的相互作用の要求は小さいことで説明される。すなわちカチオンの場合の遷移状態(21) (I.3 参照) は攻撃試薬の *endo* 導入を要求し、これに対してラジカルではこのような動的相互作用よりも(44) (II 参照) のように、 π -電子の網に攻撃ラジカルを

捕捉する効果(56)がより重要であるため *exo* 攻撃になると考えられる。なお Dowbenko はラジカル付加環化に対しては脊面攻撃を考え、*exo* に導く機構を提出している⁶⁰⁾けれども、分子モデルからみて明らかに誤りである。

3. 熱的、光化学的付加環化 若干の 1,6-ヘプタジエン型化合物は高温で分子内付加環化する。反応はピラジカル機構か、それとも分子機構(多中心協奏機構)かであろうが、生成物の立体化学をみると、*cis*-体が主生成物であるから、後者の機構、すなわち非共役ジエンが相互作用して作る「擬分子軌道」を用いた「擬 *sigmatropic* の反応(57)」であろうと思われる。もっとも上のカッコ内の表現には現在理論計算からの裏付けはない。

同様に、

3-位にアルキル基がある場合たとえば(58)ではトランス体を主生成物として与えるが⁵⁵⁾、これは1,2,3-トリシス置換体が熱的に異性化したのではないと思われる。

種々の非共役ジエンは光化学的に付加環化を行う。付加環化はある種の金属錯塩の状態とくに有効に起る。

同じ反応を Hg 増感および Rh₂Cl₂ 錯塩の照射反応と比較すると生成物が著しく異なることがわかる⁵⁷⁾。すなわ

ち Hg 増感反応ではラジカル重合が誘起される。金属錯塩の場合はその配位状態により特定位置の結合が起るが、理由は不明である。上の(59)を生成する反応はD置換シクロオクタジエンを用いる実験から(60)のようなアリルラジカルを経由して起ることが証明された^{57a)}。

その他若干の非共役ジエンで類似の光付加環化が起ることが報告されている。

共役系ジエンとテトラシアノエチレンとは次例のように分子間で付加環化することが見出された。

VI. 環化重合

非共役ジエンはビニルモノマーと共重合させると、いわゆる Pendant double bond が生じ、これが重合条件で直接に、または種々の架橋剤で後処理することにより架橋することが Staudinger⁶⁴⁾ により見出され、その後、多くの同様の研究が特に特許文献として報告されてい

る。(たとえば (61))

ところが, Butler はジアリルジエチル四級アンモニウム塩を $t\text{-BuO}_2\text{H}$ 開始のラジカル重合させると, 水溶性ポリマーが得られることを見出し, またこのポリマーは水を吸収しないことを観察した⁶⁵⁾。またジアリルフタレート of ギル化の研究で, ジエンは架橋でなく環化を主として行うことが見出された。そして, この両者により, ラジカル重合において架橋不溶化ポリマーでなく溶剤可溶性のポリマーを得ることに對して環化重合機構が提出された^{66, 67)}。一般に種々の非共役ジエンは, 主としてフリーラジカル源により, また, まれにはカチオン源によって (62) のような機構でいわゆる環化重合 (cyclopolymerization) を行う。

そして環化ポリマーはほとんど二重結合を含まず (場合によっては環化重合と通常のビニル重合が両方とも起ることがある。) 溶解度が大で, 融点が比較的低いなどの特色を持ち, プラスチック, 接着剤, 潤滑油の分野にしばしば用いられている。1,5-ヘキサジエンおよびその誘導体の環化重合の研究で, 重合中の体積収縮が普通のオレフィン重合よりずっと大きくて, 38%に達することが認められ, 環化重合の著しい特色となるが, これは異常に大きいエントロピー減少を表すと考えられている⁶⁸⁾。環化が起っている証拠としては, ポリマー自体のスペクトル (IR, n.m.r.) 脱水素化物における芳香核のスペクトル (IR, UV, n.m.r.) 二重結合の定量などが普通用いられている。環化のみ (あるいは主に) 起っていることの化学的証明は, たとえば, 次の場合について行われている。((63))

また, MMA とエチレンジメタクリレートおよび酢酸ビニルとアジピン酸ジビニルの共重合のさい, ギル化点が計算値の 15~20 倍になることが知られ, これから逆算して, これらの場合 40% は環化重合しているとみられる⁶⁹⁾。同様にジアリルフタレートでは 31%⁷⁰⁾。

非共役ジエンの環化重合し易さについては, 種々論議されているが, まずジエンの間にはさまれている炭素の数が大きい効果をもつことがわかっている。図 1 は種々

図 1 α, ω -ジエステルの環化傾向とその造構との関係

のジカルボン酸のジアリルエステルのラジカル重合における生成物の解析から求めた環化とビニル重合の速度比 k_c/k_p を示したが, 明らかに, 12 員環を作る場合を例外として, 環の大きさが増すにつれて環化率が低下する。これは主として統計的な効果によるものとして説明されており, 12 員環の場合の特殊効果はよくわかっていない⁷⁰⁾。少し異なるが同様の傾向が, α, ω -脂肪族ジエン $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ の Ziegler 触媒による重合でも報告されている。(表 2)

表 2

n	4	5	6	7	8	9	11	12	14	18
可溶性ポリマー中の環化ユニット (%)	25	9	6	10	11	11	15	15	4	8

このような傾向は, Marvel⁷¹⁾, Butler⁷²⁾ らが考えているような機構に反し, むしろ非共役二重結合間の反応に先立つ静的相互作用はあまり環化率に大きな影響をおよぼしていないことを示している。非共役ジエンの共役位置

に種々の置換基が入った場合は、モノオレフィンの場合同様に、その二重結合がラジカル、カチオン、アニオンのいずれかの攻撃を受け易くなるような効果がみられるが、置換基が非共役位置にあってもなおかなり顕著な効果がみられる。たとえば 1,6-ヘプタジエンはほとんどラジカル重合しにくいのに、4-シアノ、4,4-ジクロルのように電子吸収基が 4-位に入ると反応性を増す⁷³⁾。このことは 4-位の作る電場により二重結合が互に接近した配置をとり易くなり、相互作用が起り易くなる(特に動的に)と考えられないだろうか。一方ジアリルアミン誘導体で N 上に電子吸引基のあるものは重合しない⁷⁴⁾。トリビニル化合物、トリアリル化合物は、多くは不溶性の架橋ポリマーを与えるが、重合条件により、時に可溶性で二重結合が残っていない環化重合物を与える。その反応は (64) のように考えられている。

なお、Butler^{75a)} らは、1,6-ジエンの重合におけるモノマー濃度と環化率との関係を確率論的に論じた。すなわち 1,6-ジエンに開始剤が付加した中間の段階 (65) において、(1) を飽和炭化水素鎖と仮定し、X が Y を中心として、0.33 から 1.00 (炭素-炭素一重結合を単位とする。)の間の距離 (r) にきたとき反応が起り環化するとして、その確率を P_1 とする。分布函数 $P(r) = 0.09(r - 0.33) \pm 0.01$ で $P_1 = 0.030 \pm 0.006$ である。また X を中心とする半径 1.00 の球中に、他の分子の二重結合が来る確率 P_2 は $P_2 = 1.2 \times 10^{-2} C$ (ただし C; モノマー濃度 mol/l) 以上のことより分子内生長と分子間生長の比 P_1/P_2 は次のようになる。

$$P_1/P_2 = 2.5/C \quad (66)$$

(66) によると、表 3 の計算結果が得られる。

表 3

モノマー濃度 (mol/l)	P_1/P_2	環化率 (%)
7.43	0.34	25
1.00	2.50	71
0.10	25.00	96
0.001	250.00	99.6
0.0001	2500.00	ca 100.00

ところが実験結果によると、1,6-ヘプタジエンは、モノマー濃度 1.9~6.2 mol/l で環化率 90~96%、無水アクリル酸はモノマー濃度 8 mol/l で環化率 98~100% であり、モノマー濃度が、かなり高いところでは計算と一致しないので上記の仮定、すなわち一たんフリーラジカルが生成して、これが二重結合と統計的に反応するという機構でなく、(65) の段階で X と同分子内の二重結合との間に相互作用が存在することを示し 1.3 で述べた機構と矛盾しない。

付記 本稿を草するに当たり、種々適切なご助言をたまわった小田良平教授に深く感謝を表したい。

(昭和 41 年 7 月 22 日受理)

表 4 環化重合の反応例

モノマー	重合条件	ポリマー	文献
	$AlBu_3-TiCl_4$	可溶環化重合物 ^{a)} 軟化点 210~230°C [η]=0.4	76)
	"	環化重合物 ^{b)} [η]=0.23	76)
	$AlEt_2-TiCl_3$		77)
	AlR_3-TiCl_3		78)
	R• 塊状	線状環化重合物	79)
X=COOH COCl COOR CONMe ₂	" "	"	80)
	R• 塊状	線状環化重合物	79)
X=Y=Cl	" "	"	80)
X=Y=COCH ₃	" "	"	"
	R•		81)
	R [⊖]	環化重合物 ^{c)}	82)
	R [⊖]		83)

モノマー	重合条件	ポリマー	文献
$R^\oplus$		84)
AlR_3-TiCl_4 $R^\bullet, R^\oplus, R^\ominus$ AlR_3-TiCl_4	線状不飽和重合物 環化重合物のみ m.p. $300^\circ C$ $[\eta]=0.49$	85) 86)
$R=Me$	$R^\bullet$ 溶液, 乳化	可溶環化重合物軟化点 $>300^\circ C$ $[\eta]=0.73$ $M_w=200,000\sim300,000$	87)
$R=Et$	$R^\bullet$ 塊状 $R^\bullet$ 溶液, 乳化	不溶, 架橋重合物 可溶環化重合物
$R^\bullet$ 溶液, 乳化	可溶環化重合物 ^{d)} $[\eta]=0.65$	88)
$R^\bullet$	環化重合物 ^{e)}	71, 72)
$R^\bullet$	環化重合物 ^{f)}	89)
$R^\bullet$	可溶環化重合物 $M_w=95,000$	90)
$R^\bullet$	環化重合物	91)
$R=H, Me, Pr, Pr^i, Bu^i, \phi$	$R^\bullet$	環化重合物	92)
ϕCl (0.m.p.)	$R^\bullet$	環化重合物 $M_w=10,500\sim23,500$	93)
$R^\bullet$	環化重合物	93)
$R^\bullet$	環化重合物	71, 72)
AlR_3+TiCl_4	環化重合物	94)
$R^\bullet$	環化重合物	71, 72)
AlR_3+TiCl_4	環化重合物	71, 72)
モノマー	重合条件	ポリマー	文献
$R^\bullet$	環化重合物 ^{a)}	71, 72)
$AlEt_3-TiCl_4$ $R^\bullet$	四量体, 三量体 可溶環化重合物	95, 96, 97)
$R^\bullet$	可溶環化重合物	93)
$R^\bullet$ 塊状 溶液	架橋重合物 可溶環化重合物	99)
$R^\bullet$ 溶液	環化重合物 ^{b)}	100)
$R^\bullet$	環化重合物 $M_w=10,500\sim23,500$	101)
$R^\bullet$	$(CO_2Et)_n$	102)
$AlBu^i_3-TiCl_4$ 溶液	m.p. $100\sim180^\circ C$ $[\eta]=0.04$	103)
AlR_3-TiCl_4	$-(\text{cyclohexadiene})_n-$ ⁱ⁾	104)
無触媒	可溶環化重合物	105)
BF_3	架橋重合物	105)
$AlEt_3-H_2O$ $R^\ominus$	可溶環化重合物	106)
$R^\bullet$ 溶液	環化重合物	107)
$R^\bullet$ 溶液	環化重合物	108)
SO_2	$(SO_2)_n$	109)
AlR_3-VCl_3 または $TiCl_4$	環化重合物 ^{k)}	110)

- Soc.* **86** 1959 (1964)
- 29) W.S. Johnson, R. Owyang, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5593 (1964)
- 30) A.C. Cope, C.H. Park, P. Schneiner, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4862 (1962)
- 31) A.C. Cope, J.M. Grisar, P.E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 4299 (1960)
- 31a) A.C. Cope, D.L. Nealy, P. Schneiner, G. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3130 (1965)
- 32) M.M. Martin, G.J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 238 (1964)
- 33) F. Tiemann, R. Schmidt, *Ber.* **28** 2137 (1895)
- 34) R.P. Linstead, A.B.L. Wang, J.H. Williams, K.D. Errington, *J. Chem. Soc.* 1136 (1937)
- 35) R.P. Linstead, A.F. Millidge, A.L. Walpole, *J. Chem. Soc.* 1140 (1937)
- 36) W.E. Vaughan, F.F. Rust, T.W. Evans, *J. Org. Chem.* **7** 477 (1942)
- 37) F. Cortese, *Ber.* **62** 504 (1929)
- 38) I.N. Nazarov, I.L. Kothlyarevskii, *Chem. Abstr.* **45** 1964 (1951)
- 39) D.N. Kursanov, Z.N. Parnes ら, *Izv. AN*, 194 (1953)
- 40) I.N. Nazarov, I.I. Zaretskaya, Z.N. Parnes, D. N. Kursanov, *Izv. AN*, 519 (1953)
- 41) I.N. Nazarov, *Chem. Abstr.* **48** 611 (1954); **48** 9930 (1954)
- 42) I. Tabushi, R. Oda, *Tetrahedron Letters* 2487 (1966)
- 43) 田伏, 藤田, 小田, 1966 年度反応機構討論会講演 (予定)
- 44) 田伏, 小田, 未発表 (1966 年, 日化 19 年会で一部の結果を発表)
- 45) *Ger. P.* 1, 167, 824; *Chem. Abstr.* **61** 1776 (1964)
- 46) R. Dowbenko, *Tetrahedron* **20** 1843 (1964)
- 47) L. Friedman, H. Shechter, *Tetrahedron Letters* 238 (1961)
- 48) L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 1885 (1964)
- 49) G. Pregaglia, G. Gregorio, *Chem. Ind. (Milan)* **45** 1065 (1963)
- 50) C. Walling, A.A. Zaritsas, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2084 (1963)
- 51) Y.N. Ogibin, *Izv. AN*, 1816 (1963)
- 52) W.S. Friedlander, *Chem. Eng. News* **36** 44 (1958); *Ger. P.* [Chem. Abstr. **56** 5810 (1962)]
- 53) 麻生, 曾我部, *工化* **68** 1970 (1965)
- 54) W.D. Huntsman, V.C. Solomon, D. Eros, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 5455 (1958)
- 55) H. Pines, N.E. Hoffman, V.N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 4412 (1954)
- 56) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3048 (1963)
- 57) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 3318 (1964)
- 57a) J.E. Baldwin, R.H. Greeley, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 4514 (1965)
- 58) R.C. Cookson ら, *Tetrahedron Letters* **79** (1962)
- 59) R.C. Cookson, *Tetrahedron* **19** 1995 (1963)
- 60) R. Srinivasan, K.A. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 4998 (1965)
- 61) R. Srinivasan, *J. Phys. Chem.* **67** 1367 (1963)
- 62) J.K. Williams, R.E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 1257 (1962)
- 63) A.T. Blomquist, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 667 (1959); D.A. Applequist, *USP*
- 64) H. Staudinger, W. Heuer, *Ber.* **67** 1159 (1934)
- 65) G.B. Butler ら, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 894 (1951)
- 66) G.B. Butler ら, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 3128 (1957)
- 67) G.B. Butler ら, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 3615 (1958)
- 68) W.S. Anderson, *Chem. Abstr.* **60** 9374 (1964)
- 69) W. Simpson, T. Holt, *J. Polym. Sci.* **10** 489 (1953); W. Simpson, T. Holt, *J. Polym. Sci.* **18** 335 (1955)
- 70) R.N. Haward, *J. Polym. Sci.* **14** 535 (1954)
- 71) C.S. Marvel, *J. Polym. Sci.* **48** 101 (1960)
- 72) G.B. Butler, *J. Polym. Sci.* **48** 279 (1960)
- 73) C.G. Matsoyan ら, *Vysoko. soed.* **5** 183 (1963)
- 74) C.G. Matsoyan ら, *Vysoko. Soed.* **5** 854 (1963)
- 75) C.G. Matsoyan ら, *Vysoko. soed.* **5** 777 (1963)
- 75a) G.B. Butler, M.A. Raymond, *J. Polym. Sci.* **A3** 3413 (1965)
- 76) C.S. Marvel, J.K. Stille *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1740 (1958)
- 77) G.B. Butler, T.W. Brooks *J. Org. Chem.* **28** 2699 (1963)
- 78) J.K. Stille ら, ACS Meeting 1959
- 79) S.G. Matsoyan ら, *Izv. Arm., SSR* **15** 541 (1962); *CA* **59** 7655
- 80) S.G. Matsoyan ら, *Vysoko* **5** 183 (1963)
- 81) G.B. Butler, ら, *USP* 3044986 (1962, July 17)
- 82) T.F. Jone ら, *J. Polym. Sci.* **33** 7 (1958)
- 83) W. DeWinter ら, C.S. Marvel, A. Abdul-Karim, *J. Polym. Sci.* 3261 (1963)
- 84) J.F. Jones ら, *J. Polym. Sci.* **33** 513 (1958)
- 85) C.S. Marvel ら, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4694 (1959)
- 86) N.D. Field ら, *J. Org. Chem.* **25** 1006 (1960)
- 87) C.S. Marvel ら, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5771 (1957)
- 88) C.S. Marvel ら, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 984 (1958)
- 89) J. Roovers, G. Smets, *Makromol. Chem.* **60** 89 (1963)
- 90) G.B. Butler, A. Crawshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 5464 (1958); J.F. Jones, *J. Polym. Sci.* **33** 15 (1958)
- 91) C.H. Hwa, L. Miller, *J. Polym. Sci.* **55** 197 (1961)

- 92) S.G. Matsoyan ら, *J. Polym. Sci.* **52** 189 (1961), *Vysoko soed.* **4** 882 (1962)
 93) S.G. Matsoyan, L.M. Akopyan, *Izv. Arm. SSR.* **16** 51 (1963); *Chem. Abst.* **59** 11367 (1963)
 94) G.B. Butler ら, Conference on High Temp. Polymer & Field Research
 95) A.N. Topchie ら, *Chem. Abstr.* **53** 8686 (1959)
 96) R.G. Woolford, C.S. Marvel, *J. Org. Chem.* **25** 1641 (1960)
 97) D. Mikulasova, A. Hrivik, *Chem. Zvest.* **11** 708 (1957)
 98) BP 905,831 (1962)
 99) C.G. Matsoyans ら, *Vysoko sued.* **5** 777 (1963)
 100) M. Oiwa, J. Ogata, *J. Chem. Soc. Japan* **79** 1506 (1958)
 101) S.G. Matsoyan, L.M. Akopyan, *Izv. Arm. SSR* **16** 51 (1963); *Chem. Abst.* **59** 11367 (1963)
 102) P.J. Graham, *J. Org. Chem.* **26** 4658 (1961)
 103) B. Reichel, C.S. Marvel, P.Z. Greanely, *J. Polym. Sci.* **A1** 2935 (1963)
 104) B. Reichel, C.S. Marvel, *J. Polym. Sci.* **1** 2935 (1963)
 105) K. Meyersen ら, *Makromol. Chem.* **58** 204 (1962)
 106) C. Aso, Y. Aito, *Makromol. Chem.* **58** 195 (1962)
 107) C. King, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 437 (1964)
 108) C.G. Overberger, *J. Org. Chem.* **30** 3088 (1965)
 109) J.K. Stille, D.W. Thomson, *J. Polym. Sci.* **62** 5118 (1962)
 110) A. Valvassori ら, *Chem. Ind. (Milan)* **44** 1095 (1962)
 111) G.B. Butler ら未発表
 112) I.A. Arbuzov ら, *Vysoko soed.* **6** 13 (1964)
 113) J.A. Price, *USP* 2,871,229 (1959)
 114) A.H. Franzer, W.P. O'Neill, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2613 (1963)

次 号 予 定

総 説

- 不飽和結合へのハロゲン類の付加……………小 方 芳 郎
 放射線同位体標識化合物の合成……………長 谷 川 賢

報 文

- 脂肪族ジアミンの合成に関する研究(第13報)……………山 本 耕 介ら
 アセタールの気相脱アルコール反応(第2報)……………北 畠 道 俊ら
 キシリレンジアミンの核水素化反応……………橋 本 一 郎ら
 メラミン誘導体に関する研究(第11報)……………北 島 英 彦ら
 ジメチル安息香酸およびプソイドキュメンのアルカリ性
 過マンガン酸カリウム酸化……………同 前 保 彦ら
 芳香族カルボン酸アルカリ塩の熱変換に関する研究(第3報)……………同 前 保 彦ら

資 料

- フィチン酸について……………木 村 午 朗

業 界 情 勢

- ダイマー酸について……………鈴 木 慶 一

文 献 紹 介