



Title	有機アルミニウム化合物存在下での環化重合
Author(s)	横田, 和明; 覚知, 豊次; 高田, 善之
Citation	北海道大學工學部研究報告, 102, 45-54
Issue Date	1981-01-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41666
Type	bulletin (article)
File Information	102_45-54.pdf



[Instructions for use](#)

有機アルミニウム化合物存在下での環化重合

横田 和明 覚知 豊次 高田 善之

(昭和55年8月30日受理)

The Cyclopolymerization in the Presence of Alkylaluminum Chlorides.

Kazuaki YOKOTA, Toyoji KAKUCHI, and Yoshiyuki TAKADA

(Received August 30, 1980)

Abstract

The extent of cyclization and the rate in cyclopolymerization of nonconjugated dienes having both electron-rich and electron-deficient double bonds such as *o*-allylphenyl acrylate, 2-(*o*-allylphenoxy)ethyl acrylate, and 4-(*o*-allylphenoxy)butyl acrylate were found to increase by the addition of alkylaluminum chlorides. It was found that highly cyclized polymers containing eight-, eleven-, and thirteen-membered ring are obtained by this method.

The addition of alkylaluminum chlorides was less effective, however, for an increase of the extent of cyclization in the cyclopolymerization of 6-(*o*-allylphenoxy)hexyl acrylate, which gave polymers containing fifteen-membered ring. Hardly any effect was found by an addition of alkylaluminum chlorides in the cyclopolymerization of 10-(*o*-allylphenoxy)decyl acrylate to form nineteen-membered ring. The addition of alkylaluminum chloride in the cyclopolymerization of monomers having oligoxyethylene chain was found to be particularly effective for increasing the extent of cyclization and the rate; an appreciable effect was observed even in the cyclopolymerization which involved the formation of seventeen-membered ring.

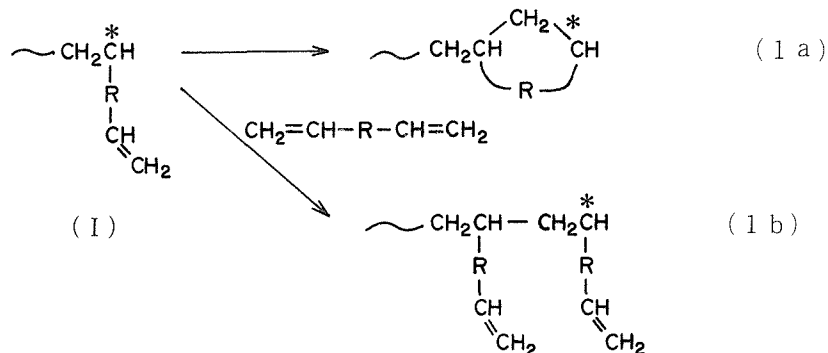
The results of the experiments including cyclocopolymerization of dienes with *p*-chlorostyrene suggested that this cyclopolymerization in the presence of alkylaluminum chlorides may proceed *via* a mechanism similar to alternating copolymerization.

1. 緒 言

10員環以上の中環状構造を有する分子種はクラウンエーテル、クリプタンドあるいは環状オリゴブペチドに見られるように特異な機能性を有する。そこでこのような中環状構造をポリマー中に導入し機能性材料として応用する試みが、ポリ縮合¹⁾や高分子反応²⁾を利用してなされている。

ポリマー主鎖中に環状構造を有するポリマーは非共役ジエンの環化重合によって直接合成できる。非共役ジエンの環化重合については B. G. Butler³⁾ 以来数多くの研究がなされ、モノマーの環化重合性は5~7員環を形成する場合が最も大きく、8員環以上では環員数の増加と共に急激に低下することが知られている⁴⁾。したがって5~7員環の環状構造を有するポリマーを合成することは一般に容易であるが、10員環以上の中環状構造を有するポリマーを合成することは困難である。そこで、ポリマー主鎖中に中環状構造を高い環化率で導入するため、環化重合における重合反応の制御の方法について検討した。

重合反応における環化重合性は生長種 (I) の分子内環化 (1a) と分子間付加 (1b) の相対的な反応性によって決定され、分子内環化の促進、あるいは分子間付加の抑制によって増大する。



したがって、これに対する反応制御の方法としては、分子内環化によって生ずる生長種と分子間付加による生長種の安定性の差を利用して分子内環化へ導く方法や⁴⁻⁶⁾、立体障害や平衡重合によって分子間付加を抑制し、相対的に分子内環化を有利にする方法⁷⁻⁹⁾が考えられてきた。

環化重合は分子間付加と分子内環化を交互に行う重合であり、このことは2種類のモノマーが分子間付加を交互に行う交互共重合とは類似性がある。したがって、交互共重合に用いられている手法を環化重合に応用することによって環化重合性の大きい重合系を見出すことができるものと考えられる。そこでスチレンとメタクリル酸メチルのルイス酸存在下での交互共重合の手法を¹⁰⁻¹²⁾、同一分子内に電子供与性二重結合と受容性二重結合を有する非共役ジエンの環化重合に応用し、ルイス酸としての有機アルミニウム化合物の分子内環化に対する効果を検討した。その結果、非共役ジエンの分子内の2個の二重結合間に分子内相互作用が誘起され、環化重合性が著しく増大することが明らかになったので、これを10員環以上の環化ポリマーを効率よく合成する反応制御の方法へと発展させた。

これまでに環化重合におけるルイス酸の添加効果を調べた研究は二、三見られ、 ZnCl_2 、 SnCl_2 、 $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ などが重合速度を増加させることが見出されているが^{13,14)}、環化重合性の増大とは結び付けられていない。また、10員環以上の環を形成するモノマーで高い環化率を与える重合についても例が少なく^{15,16,17)}、しかもいずれも通常の環化重合によるモノマーの分子設計の面からの検討であり、重合反応に対する反応制御の面からの検討はなされていない。

2. *o*-アリルフェニルアクリレート (APA) の環化重合¹⁸⁾

電子受容性二重結合としてアクリレート基、供与性二重結合としてアリル基を有する*o*-アリルフェニルアクリレート (APA) (II) のラジカル環化重合性と有機アルミニウム化合物の添加効果を

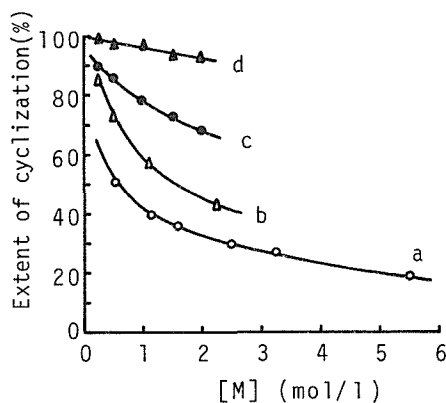


Figure 1. Effect of monomer concentration upon the extent of cyclization on the polymerization of *o*-allylphenyl acrylate : a, with AIBN at 60°C ; b, in the presence of AlEt_2Cl at 40°C, Al/M 0.2 ; c, in the presence of $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ at 40°C, Al/M 1.0 ; d, in the presence of AlEtCl_2 at 40°C ; Al/M 1.0.

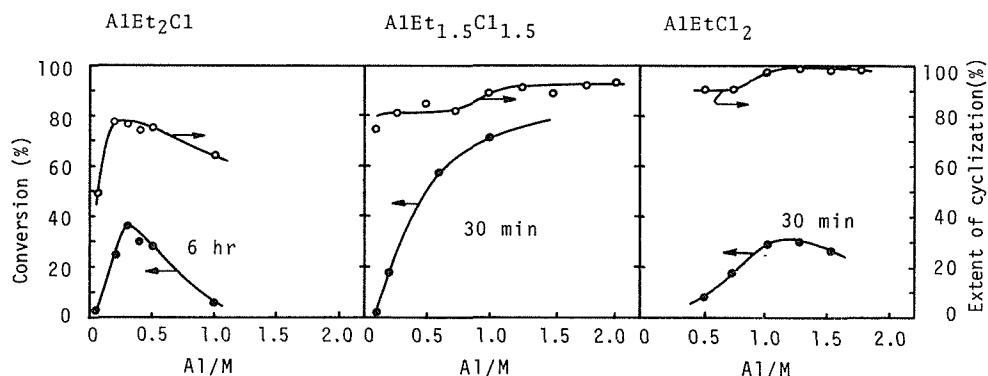
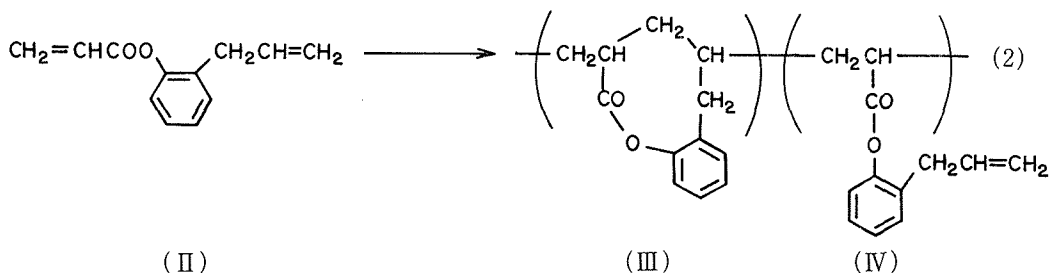


Figure 2. Effect of Al/M molar ratio on the polymerization of *o*-allylphenyl acrylate in the presence of alkylaluminum chlorides: [M], 0.5 mol/l; solvent, toluene; temp., 40°C.

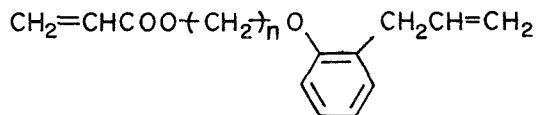
検討した結果を Fig. 1 および 2 に示した。APA は (2) 式のように 8 員環構造単位 (III) と未環化構造単位 (IV) からなるポリマーを与える。60°C で通常のラジカル重合では環化率はモノマー



濃度により 19% から 51% まで変化した (Fig. 1 a)。有機アルミニウム化合物存在下では AIBN を加えなくても 40°C で重合が起こるが、AIBN を加えることにより重合が非常に加速された。各重合時間当りの重合率 (メタノール不溶性ポリマーの生成収率) で表わした重合速度は $\text{AlEt}_2\text{Cl} \ll \text{AlEtCl}_2 < \text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ の順であった。AlEt₂Cl ではモノマーに対する添加モル比 (Al/M 比) 0.25 で重合速度が最大になったが、これは Al/M 比の増加と共に生成ポリマーの分子量が低下し、メタノール可溶性部分の割合が増加した結果である。環化率は $\text{AlEt}_2\text{Cl} < \text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5} < \text{AlEtCl}_2$ の順に増大し、モノマー濃度 0.5 mol/l の時、AlEtCl₂ 添加の Al/M 比 1.0 以上では 90% 以上になった (Fig. 2)。環化率に対するモノマー濃度の影響も AlEtCl₂ では非常に小さくなっている (Fig. 1 d)。このように APA の環化重合における重合速度、環化率に対して有機アルミニウム化合物の添加効果が極めて顕著であった。

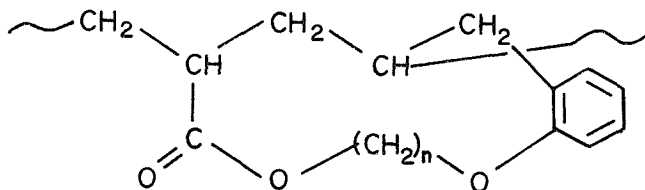
3. 2-(*o*-アリルフェノキシ) エチルアクリレート (2-AOEA) および 4-(*o*-アリルフェノキシ) ブチルアクリレート (4-AOBA) の環化重合¹⁹⁾

APA と同様に電子受容性二重結合と電子供与性二重結合を同一分子内に有し、APA よりも大きな環を形成する 2-AOEA (V) と 4-AOBA (VI) の環化重合に対する有機アルミニウム化合物の添加効果を検討した結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示した。環化重合では 2-AOEA は 11 員環 (VII)、4-AOBA は 13 員環 (VIII) を形成する。通常の環化重合ではこのような中環状構造を形成



$n=2$: 2-AOEA (V)

$n=4$: 4-AOBA (VI)



$n=2$: poly-2-AOEA (VII)

$n=4$: poly-4-AOBA (VIII)

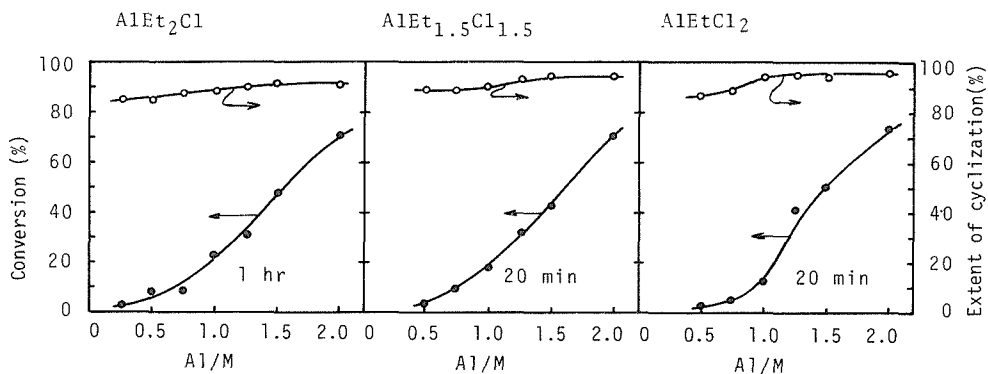


Figure 3. Effect of Al/M molar ratio on the polymerization of 2-(*o*-allylphenoxy)ethyl acrylate in the presence of alkylaluminum chlorides. [M], 0.5 mol/l; solvent, toluene; temp., 40°C.

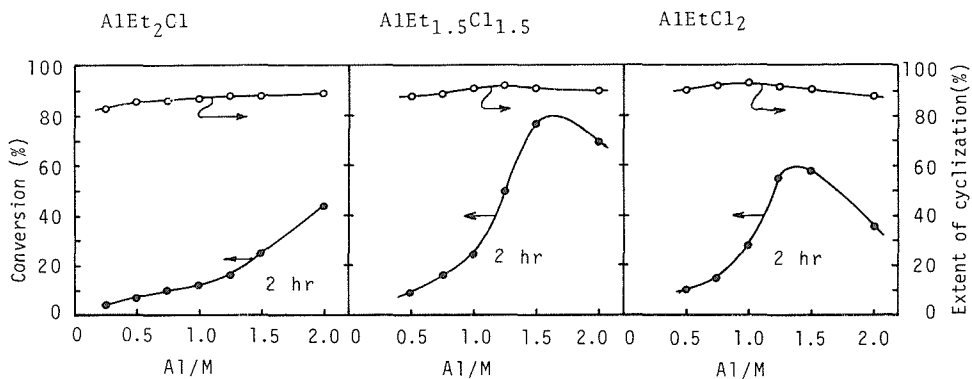


Figure 4. Effect of Al/M molar ratio on the polymerization of 4-(*o*-allylphenoxy)butyl acrylate in the presence of alkylaluminum chlorides. [M], 0.5 mol/l; solvent, toluene; temp., 40°C.

するモノマーの環化重合性は低いが、この場合も 60°C, モノマー濃度 0.4~0.5 mol/l の条件で 8 員環を形成する APA の環化率 51% に対して 2-AOEA 47%, 4-AOBA 36% と環化重合性が低下した。これに有機アルミニウム化合物を添加すると重合速度, 環化率ともに著しく増大した。環化率は 2-AOEA, 4-AOBA とともに $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ や AlEtCl_2 では 90% を越えた。APA では有機アルミニウムの種類による添加効果に大きな相違が見られたが, 2-AOEA, 4-AOBA と形成する環が大きくなるほど有機アルミニウムによる相違が小さくなった。環化重合性は環員数の大きさと共にわずかに低下し $\text{APA} > 2\text{-AOEA} > 4\text{-AOBA}$ の順になったが, 10 員環以上の環を形成するモノマーにおいても有機アルミニウム化合物の添加はなお極めて有効であった。

4 *o*-アリルフェニルアクリレートおよび 2-(*o*-アリルフェノキシ)エチルアクリレート (M_1) と *o*-クロルスチレン (M_2) との環化共重合²⁰⁾

APA や 2-AOEA の有機アルミニウム化合物存在下での環化重合における分子内環化反応の性質を知るために, 他の供与性モノマー (*p*-クロルスチレン (*p*-CIS)) との環化共重合を行った。Fig. 5 (A) および Fig. 6 (A) に $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ (Al/M_1 1.0) 存在下での共重合組成曲線と環化率の変化を示した。*p*-CIS の仕込み組成の増加と共にコポリマーは 1 : 1 組成に近くなった。これに対して環化率は *p*-CIS の導入によって低下した。Fig. 5 (B) および Fig. 6 (B) には重合で消費した二重結合の割合を示した。APA 系では供与性二重結合 (APA 中のアリル基と *p*-CIS 中のビ

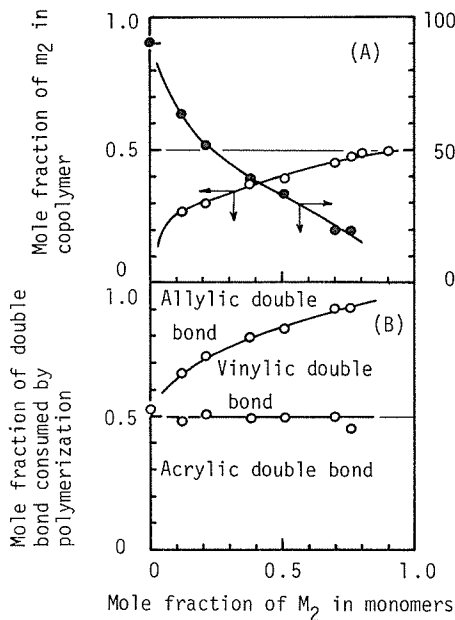


Figure 5. Copolymerization of *o*-allylphenyl acrylate (M_1) — *p*-chlorostyrene (M_2) in the presence of $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$: (A) variations of copolymer composition and the extent of cyclization with monomer feeds; (B) variations of the mole fractions among three double bonds consumed by the polymerization against monomer feeds.

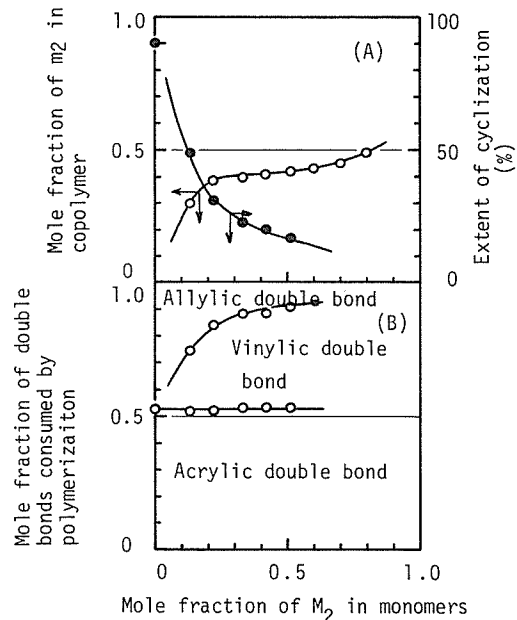
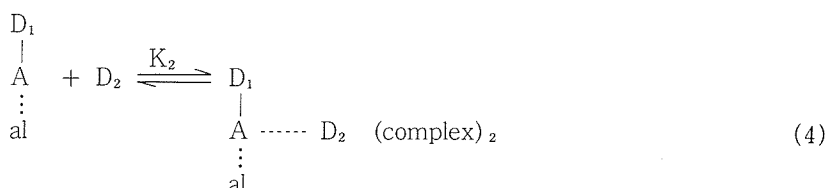
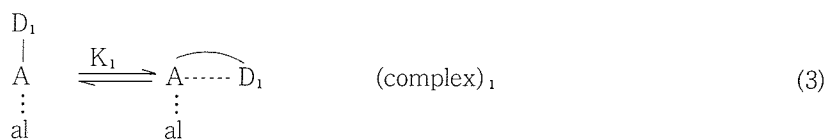


Figure 6. Copolymerization of 2-(*o*-allylphenoxy)ethyl acrylate (M_1) — *p*-chlorostyrene (M_2) in the presence of $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$: (A) variations of copolymer composition and the extent of cyclization with monomer feeds; (B) variations of the mole fractions among three double bonds consumed by the polymerization against monomer feeds.

ニル基)と受容性二重結合(APA中のアクリレート基)は仕込み組成によらず、1:1の割合で消費されている。2-AOEA系では受容性二重結合が52%とわずかに過剰ではあるが、仕込み組成によらず供与性二重結合とほぼ1:1の割合である。このことは両二重結合が交互的に重合に関与していることを意味している。

環化共重合での供与性二重結合と受容性二重結合の交互的消費は交互共重合との類似性を示す。そこで交互共重合に提案されているMolecular Complex機構^{21~23)}とComplexed Radical機構²⁴⁾の環化共重合への適用性を検討した。

Molecular Complex機構で環化共重合を考えると分子内錯体の生成((3)式)と分子間錯体の生成((4)式)および両者の共重合として取扱う。



ここでAとDは電子受容性二重結合と供与性二重結合を示し、したがってA-D₁はAPA又は2-AOEAを、D₂はp-CISを表わす。alは有機アルミニウム化合物を示す。K₁とK₂は錯体生成の平衡定数である。

共重合組成式は交互共重合と同様に求められる。

$$\frac{m_{D_1}}{m_{D_2}} = \frac{1}{[D_2]} \frac{Kr_1 + [D_2]}{1 + (r_2/K)[D_2]} \quad (5)$$

ここでKはK₁/K₂, [D₂]はp-CISの濃度, r₁とr₂は反応性比である。

APAおよび2-AOEA系に対する(5)式の適用性をFig. 7に示した。これは(5)式をKelen-Tüdösの方法で線形化し、Fig. 5および6のデータをプロットしたものである。適用性は良好である。APA系: Kr₁=0.07, r₂/K=2.9; 2-AOEA系: Kr₁≈0, r₂/K=7.9。

これに対してComplexed Radical機構では生長過程での分子内および分子間のdouble complexed radicalの生成(AD₁A•およびAD₂A•)を考える。

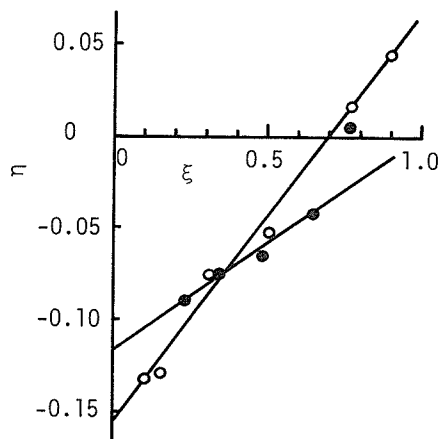
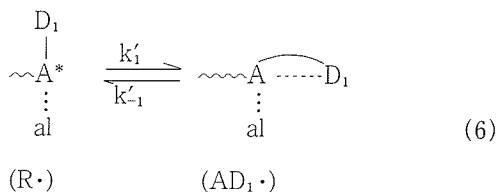
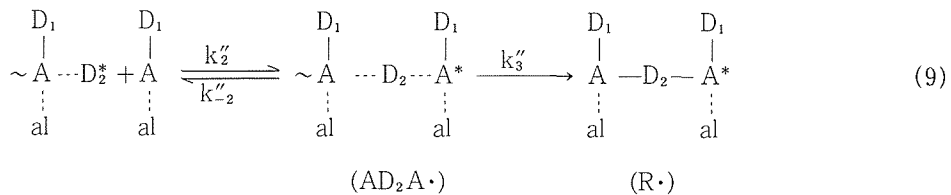
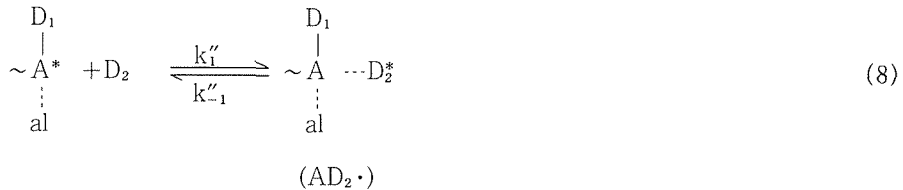
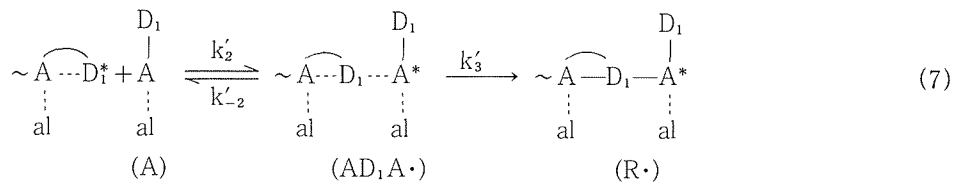


Figure 7. Kelen-Tüdös plots: (○) for the system of *o*-allylphenyl acrylate-*p*-chlorostyrene; (●) for the system of 2-(*o*-allylphenoxy)ethyl acrylate-*p*-chlorostyrene.



AD₁A \cdot およびAD₂A \cdot の定常濃度は交互共重合と同様にして導かれる。

$$[\text{AD}_1\text{A}\cdot] = \frac{k'_1 k'_2 [\text{R}\cdot][\text{A}]}{(k'_{-2} + k'_3)(k'_{-1} + k'_2[\text{A}])} \quad (10)$$

$$[\text{AD}_2\text{A}\cdot] = \frac{k''_1 k''_2 [\text{R}\cdot][\text{A}][\text{D}_2]}{(k''_{-2} + k''_3)(k''_{-1} + k''_2[\text{A}])} \quad (11)$$

これらの定常濃度から共重合組成式が求められる。

$$\frac{m_{\text{D}_2}}{m_{\text{D}_1}} = \frac{k'_3 [\text{AD}_1\text{A}\cdot]}{k''_3 [\text{AD}_2\text{A}\cdot]} = \frac{k'_1 k'_2 k'_3 (k''_{-2} + k''_3)(k''_{-1} + k''_2[\text{A}])}{k''_1 k''_2 k''_3 (k'_{-2} + k'_3)(k'_{-1} + k'_2[\text{A}])} \frac{1}{[\text{D}_2]} \quad (12)$$

実験条件下では[A]は一定であり、(12)式は(13)式のように簡略になる。

$$\frac{m_{\text{D}_2}}{m_{\text{D}_1}} = K' [\text{D}_2] \quad (13)$$

ここでK'は定数である。

(13)式の適用性をFig. 8に示したが、原点を通る直線にはならなかった。

これに対して、(5)式は $Kr_1 \ll [\text{D}_2]$ の条件では(14)式に簡略化される。

$$\frac{m_{\text{D}_2}}{m_{\text{D}_1}} = 1 + (r_2/K)[\text{D}_2] \quad (14)$$

Fig. 8は[D₂]の大きい領域では(14)式の適用性が良好なことを示している。このように、APAおよび2-AOEAとp-CISとの有機アルミニウム化合物存在下での環化共重合はMolecular Complex機構で説明できる。これらの結果は、APAや2-AOEAの環化重合においても同一分子内における電子供与性二重結合と受容性二重結合の分子内相互作用が重要であり、この環化重合も交互共重合と同じ機構で説明できることを示している。交互共重合との類似性はo-ビニルフェニルアクリレート²⁵⁾の有機アルミニウム化合物存在下での環化重合でも確認された。したがって、有

機アルミニウム化合物が APA 類の分子内の二重結合間に相互作用を誘起せしめることが、環化重合性増大の原因になっていると結論される。

5. オリゴメチレンアクリレートおよびオリゴオキシエチレンアクリレートの環化重合

2-AOEA や 4-AOBA のように 10 員環以上の環を形成するモノマーにおいても有機アルミニウム化合物の添加によって環化重合性が著しく増大したので、さらに生成する環員数が大きくなっても有機アルミニウム化合物によって分子内二重結合間に相互作用が誘起されるならば環化率の高いポリマーを合成できると期待される。

そこで Table 1 に示した 15 員環を形成する 6-(*o*-アシルフェノキシ)ヘキシルアクリレート (6-AOHA) および 19 員環を形成する 10-(*o*-アシルフェノキシ)デシルアクリレート (10-AODA) の環化重合性と有機アルミニウム化合物の添加効果を検討した。同一条件での重合速度 (%/hr) の比較を Table 2 に、環化率と環員数の関係を Fig. 9 に、APA, 2-AOEA, 4-AOBA の結果と合せて示した。重合速度は AIBN のみの通常のラジカル重合に比べ、AlEtCl₂ 添加によって著しく増加し、添加効果が顕著であった。環化率は通常のラジカル重合では環員数の増加と共に低下しているが、有機アルミニウム化合物の添加により、8~13 員環までは環化率が著しく増加し、環化重

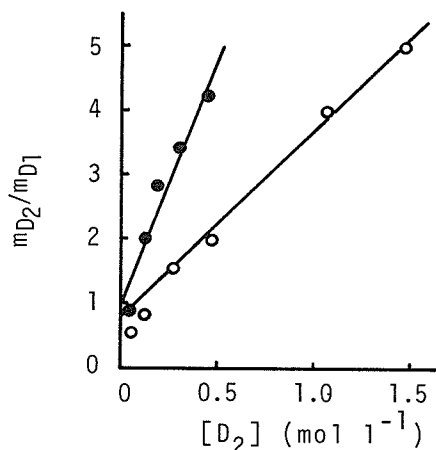


Figure 8. Plots of m_{D_2}/m_{D_1} against the D_2 concentration: (○) for the system of *o*-allylphenyl acrylate - *p*-chlorostyrene; (●) for the system of 2-(*o*-allylphenoxy)ethyl acrylate - *p*-chlorostyrene.

Table 1 Nomenclature of oligomethylene acrylates

n	Monomer	Cyclopolymer
		No. of ring atoms
2	2-AOEA	11
4	4-AOBA	13
6	6-AOHA	15
10	10-AODA	19

Table 2 Polymerization rates (%/hr) of oligomethylene acrylates

	APA	2-AOEA	4-AOBA	6-AOHA	10-AODA
AIBN ^{a)}	1.3	1.1	0.9	2.0	1.8
AlEtCl ₂ ^{b)}	57.6	25.8	10.7	16.4	22.4

a) In the presence of AIBN only; [M], 0.5 mol/l; [AIBN], 0.01 mol/l; temp. 60°C.

b) In the presence of AlEtCl₂; [M], 0.5 mol/l; [AIBN], 0.005 mol/l; temp. 40°C; AlEtCl₂/M, 1.0.

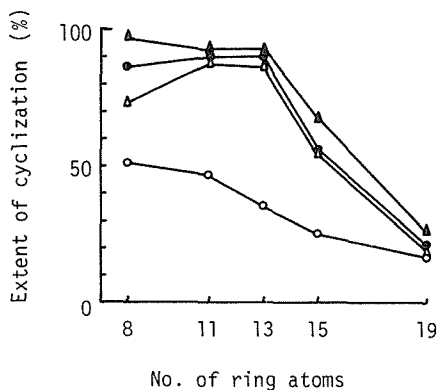


Figure 9. Polymerization of oligomethylene acrylates: (○) with AIBN at 60°C; (△) in the presence of AlEt₂Cl at 40°C, Al/M 1.0; (●) in the presence of AlEt_{1.5}Cl_{1.5} at 40°C, Al/M 1.0; (▲) in the presence of AlEtCl₂ at 40°C, Al/M 1.0.

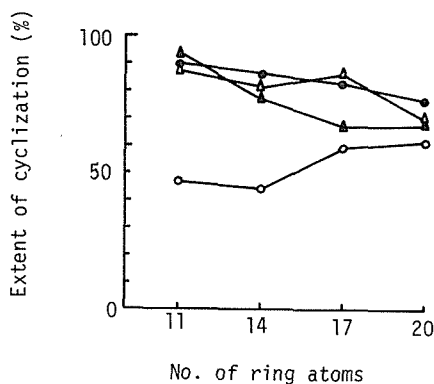
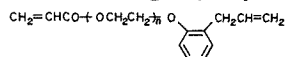


Figure 10. Polymerization of oligooxyethylene acrylates: (○) with AIBN at 60°C; (△) in the presence of AlEt₂Cl at 40°C, Al/M 1.0; (●) in the presence of AlEt_{1.5}Cl_{1.5} at 40°C, Al/M 1.0; (▲) in the presence of AlEtCl₂ at 40°C, Al/M 1.0.

Table 3 Nomenclature of oligooxyethylene acrylates



n	Monomer	Cyclopolymer NO. of ring atoms
1	2-AOEA	11
2	AO(EtO) ₂ A	14
3	AO(EtO) ₃ A	17
4	AO(EtO) ₄ A	20

Table 4 Polymerization rates (%/hr) of oligooxyethylene acrylates

	AO(EtO) ₂ A	AO(EtO) ₃ A	AO(EtO) ₄ A
AIBN ^{a)}	0.9	2.1	1.4
AlEtCl ₂ ^{b)}	28.8	3.7	4.1

a) In the presence of AIBN only; [M]; 0.5 mol/l;
[AIBN], 0.01 mol/l; 60°C.

b) In the presence of AlEtCl₂; [M], 0.5 mol/l;
[AIBN], 0.005 mol/l; 40°C; AlEtCl₂/M, 1.0.

合性にも顕著な効果があった。15員環では環員数の増大のため有機アルミニウム化合物を添加しても環化率が低下しているが、それでもラジカル重合での25%からAlEtCl₂での68%へと大きく増加している。しかし、19員環ではほとんど効果がなくなっている。

次に分子設計の観点からより大きい環化重合性のモノマーを求めて、Table 3に示したモノマー系についての環化重合性と有機アルミニウム化合物の添加効果を検討した。結果をTable 4およびFig. 10に示した。重合速度は14員環までは通常のラジカル重合に比べ大きく増加し、添加効果が著しいが、17員環では添加効果が小さくなっている。通常のラジカル重合での環化率は

環員数の増加によっても低下せず、有機アルミニウム化合物の添加効果も 17 員環でもオリゴメチレン系の 15 員環の場合より大きくなっている。これはオキシエチレン鎖中のエーテル酸素によって分子鎖が柔軟になり、分子内環化の配置を取り易くなったためと考えられる。

このように有機アルミニウム化合物による重合規制と分子設計によって、15~20 員環を形成する、より大きな環化重合性のモノマー系を見い出すことが可能なことが示された。

文 献

- 1) W. M. Feigenbaum, R. H. Michel, *J. Polym. Sci.*, A-1, 817 (1971)
- 2) E. Blasius, P. -G. Maurer, *Makromol. Chem.*, **178** 649 (1977)
- 3) G. B. Butler and F. L. Ingley, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** 1512 (1951)
- 4) 横田和明, 高田善之, *高化* **26** 317 (1969)
- 5) 横田和明, 小笠原盛和, 高田善之, *高化* **27** 611 (1970)
- 6) 横田和明, 高田善之, *高化* **30** 71 (1973)
- 7) 横田和明, 高田善之, *高化* **30** 217 (1973)
- 8) 横田和明, 金子憲明, 高田善之, *高化* **30** 475 (1973)
- 9) T. Kodaira and F. Aoyama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12** 897 (1974)
- 10) J. Hirooka, H. Yabuuchi, S. Morita, S. Kawasumi, and K. Nakaguchi, *J. Polym. Sci., Part B*, **5** 47 (1967)
- 11) S. Yabumoto, K. Ishii, and K. Arita, *ibid.*, Part A-1, **7** 1577 (1969)
- 12) T. Ikegami and H. Hirai, *ibid.*, Part A-1, **8** 463 (1970)
- 13) H. L. Panzik and J. E. Mulvaney, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10** 3469 (1972)
- 14) 垣内弘, 福田和吉, 中尾正博, *高分子年次大会予稿集* p. 82 (1970)
- 15) J. Furukawa and J. Nishimura, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14** 85 (1976)
- 16) 浅見柳三, 近藤順治, *高分子学会予稿集* **26** 98 (1977)
- 17) G. B. Butler, *J. Polym. Sci., Part C*, **50** 163 (1975)
- 18) K. Yokota, N. Hirayama, and Y. Takada, *Polym. J.*, **7** 629 (1975)
- 19) K. Yokota, T. Kakuchi, and Y. Takada, *ibid.*, **8** 495 (1976)
- 20) K. Yokota, T. Kakuchi, and Y. Takada, *ibid.*, **10** 19 (1978)
- 21) S. Iwatsuki and Y. Yamashita, *Makromol. Chem.*, **104** 263 (1967)
- 22) N. G. Gaylord and A. Takahashi, *J. Polym. Sci., Part B*, **6** 743 (1968)
- 23) T. Ikegami and H. Hirai, *ibid.*, Part A-1, **8** 195 (1970)
- 24) M. Hirooka, *ibid.*, Part B, **10** 171 (1972)
- 25) K. Kakuchi, K. Yokota, and Y. Takada, *Polym. J.*, **11** 7 (1979)