

極性官能基を置換基を含む
ビニルエーテルのカチオン重合における
副反応の検証：官能基の種類と数の影響

市村 健太* 橋本 保*

Identification of Side Reactions in Cationic Polymerization of Vinyl Ethers
with Polar Functional Groups in Their Substituents:
Effect of Sort and Number of Functional Groups

Kenta ICHIMURA* and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 25, 2008)

To study effects of the sort and number of functional groups of vinyl ether monomers on the tendency of the side reaction in the HCl/ZnCl₂-initiated controlled cationic polymerizations, 2-(2-vinyloxyethoxy)ethyl phenylcarbamate (VEEPC) and 2-[2-(2-vinyloxyethoxy)ethoxy]ethyl phenylcarbamate (VEEPC) with both an oxyethylene chain and a urethane group were polymerized in CH₂Cl₂ at -30°C. Along with the formation of the long-lived polymers, the oligomeric products were produced during the polymerizations. The HCl/ZnCl₂-initiated polymerization of 2-(2-methoxyethoxy)ethyl vinyl ether (MEEVE) with an oxyethylene chain and *n*-butyl vinyl ether (NBVE) were carried out under the same reaction conditions, where MEEVE formed a small amount of the similar oligomeric products, but NBVE did not form any oligomeric side products: the order of the amount of oligomers formed VEEPC > VEEPC > MEEVE > NBVE(no oligomers). NBVE also induced perfect living polymerization even in the presence of the urethane model compound CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CO-NH-C₆H₅ under otherwise the same reaction conditions. Therefore, the side reaction occurred only when the functional groups were incorporated in the vinyl ether monomers. The reason for the side reaction are most likely due to the destabilization of growing carbocations by electron-withdrawing functional groups in their side chain and/or intramolecular through-space effects of the pendant functional chains.

Key Word : Cationic polymerization, Living polymerization, Side reaction, Vinyl ether, Urethane, Oxyethylene

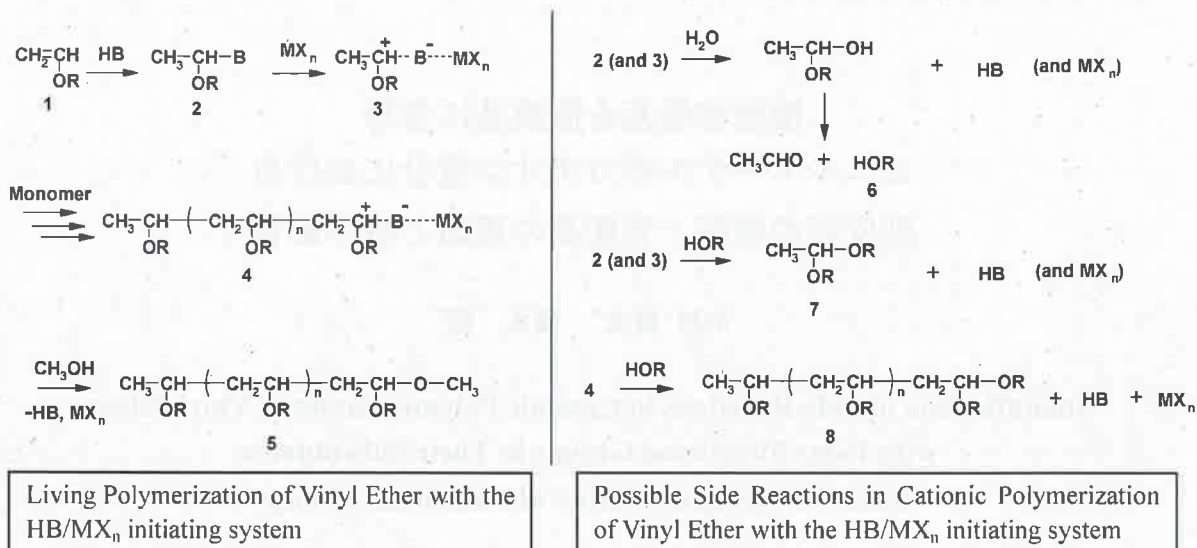
1. 緒言

カチオン重合は、ルイス酸やプロトン酸などの酸

性の開始剤を用いるイオン重合の一種であり、多くのビニル化合物がカチオン重合を起こしポリマーを生成する。^{[1][2]} カチオン重合において、連鎖移動反応や停止反応などの副反応がないリビング重合は、プロトン酸/ルイス酸の組み合わせによる2成分開始剤系を用い、ビニルエーテルをモノマーとして初めて達成された。^[3] リビングカチオン重合を起こすビニルエーテルには、*n*-ブチルビニルエーテル(NBVE)

*工学研究科材料開発工学専攻

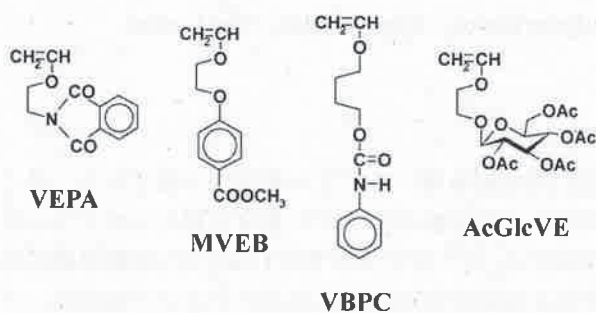
*Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering



Scheme 1 Reaction mechanism of the living polymerization of vinyl ether ($\text{CH}_2=\text{CH-OR}$) and the formation of low-molecular-weight side products with the HB/MX_n initiating system.

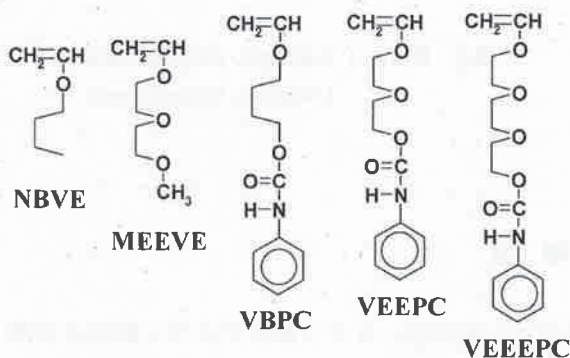
のような単純なアルキルビニルエーテルだけでなく、2-アセトキシエチルビニルエーテル(AcOVE)や2-メトキシエチルビニルエーテル(MOVE)などのエステルやエーテル官能基を有するビニルエーテルがある。^{[4]~[7]}

しかし、リビング重合の挙動が見られる重合でも、2-ビニロキシエチルフルタリミド(VEPA)、4-(2-ビニロキシエトキシ)安息香酸メチル(MVEB)、フェニルカルバミン酸 4-ビニロキシブチル(VBPC)、および 1-O-(2-ビニロキシ)エチル-2,3,4,6-テトラ-O-アセチル- β -D-グルコシド(AcGlcVE)をモノマーとして用いた重合系ではわずかに副反応が含まれていることが知られている(Scheme 2)。^{[8]~[11]}その副反応の提案されている機構を Scheme 1 に示す。^{[9][10]}重合系中に不純物として存在する水が成長末端に反応してヘミアセタールを生じ、さらにそれが分解してアルコールを生成した後、このアルコールが成長末端に反応してアセタールを生成するものである。

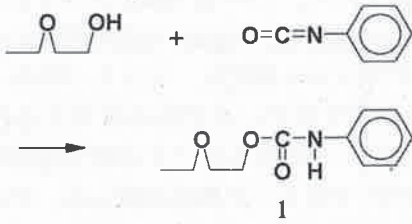


Scheme 2 Reported examples of vinyl ether monomers to form the oligomer 7 shown by scheme 1.

しかし、どのようなビニルエーテルがこの副反応を起こしやすいのかはまだよく分かっていない。そこで本研究では、オキシエチレン鎖とカルバメート(ウレタン)基をともに有するフェニルカルバミン酸 2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEPC) とフェニルカルバミン酸 2-[2-(2-ビニロキシエトキシ)エトキシ]エチル(VEEPC)をビニルエーテルモノマーに用い、そのカチオン重合挙動を詳しく検討し、複数の官能基を有するビニルエーテルの起こす副反応の検証を行った。また、オキシエチレン鎖またはカルバメート基のみを持つビニルエーテルや単純なアルキルビニルエーテルと重合挙動の比較を行い、副反応の起こりやすさに及ぼす官能基の種類と数の影響を検討した(Scheme 3)。



Scheme 3 Vinyl ether monomers for the investigation of tendency for the side reactions in this study.



Scheme 4 Synthesis of urethane model compound (1)

2. 実験

2.1 試薬

VEEPC と VEEEPC は、以前に報告した方法で合成した。^[12] ウレタンモデル化合物(1)はエトキシエタノールとイソシアヌ酸フェニルとの反応により合成し、生成物を分子蒸留(bp 90°C/ $<10^{-4}$ mmHg)により精製した(Scheme 4)。*n*-ブチルビニルエーテルは、10wt%炭酸ナトリウム水溶液、イオン交換水の順で洗浄後、炭酸カリウムにより一晩乾燥した後、水素化カルシウム上で2回蒸留した。塩化メチレン(和光、一級)は、10wt%炭酸ナトリウム水溶液、イオン交換水の順で洗浄後、塩化カルシウムにより一晩乾燥した後、水素化カルシウム上で2回蒸留した。ジエチルエーテル(和光、一級)は、塩化カルシウムにより一晩乾燥した後、水素化カルシウム上で2回蒸留し、褐色アンブルに小分けした。テトラリン(和光、一級)は、硫酸、イオン交換水、10wt%水酸化ナトリウムの順でそれぞれ3回ずつ洗浄した後、イオン交換水で中性になるまで洗浄し、塩化カルシウムで一晩乾燥した。その後、水素化カルシウム上で2回減圧蒸留(76°C/10mmHg)し、褐色アンブルに小分けした。ヘプタン(和光、一級)は、硫酸、イオン交換水、10wt%

水酸化ナトリウムの順でそれぞれ3回ずつ洗浄した後、イオン交換水で中性になるまで洗浄し、塩化カルシウムにより一晩乾燥した。その後、水素化カルシウム上で2回蒸留し、褐色アンブルに小分けした。塩化水素 4.0M 1,4-ジオキサン溶液(Aldrich)は、褐色アンブルに小分けし、冷蔵庫に保存した。塩化亜鉛 1.0M ジエチルエーテル溶液(Aldrich)は、褐色アンブルに小分けし、冷蔵庫に保存した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 重合操作

重合はヒートガンにより約 400°Cでベーキングした三方コックを付けたナス型フラスコまたはシュレンク管中、窒素雰囲気下で行った。あらかじめ重合温度に冷やした塩化水素溶液(0.5mL 塩化メチレン溶液)と塩化亜鉛溶液(0.5mL エーテル溶液)を、この順番でモノマー溶液(4.0mL 塩化メチレン溶液)に加えることにより重合を開始した。重合の停止は、アンモニア水を含むメタノールを2.0mL加えることにより行った。反応溶液は、塩化メチレンを加えて希釈し、イオン交換水で洗浄し、エバポレーターで溶媒を除去し、さらに減圧乾燥して生成物と未反応のモノマーの混合物を回収した。

2.3 測定

モノマーの重合率は、VEEPC, VEEEPC をモノマーに用いた場合は、回収物の¹H NMR スペクトルにおいて、残存モノマーのビニルエーテルメチン基のピークと全回収物のフェニル基のピーク強度比により求め、NBVE, MEEVE をモノマーに用いた場合は、ガスクロマトグラフィー(GC)により求めた。ポリマーの分子量分布は、4つのポリスチレンカラム(Shodex K-805L 1本と K-804 3本)と、示差屈折計(高

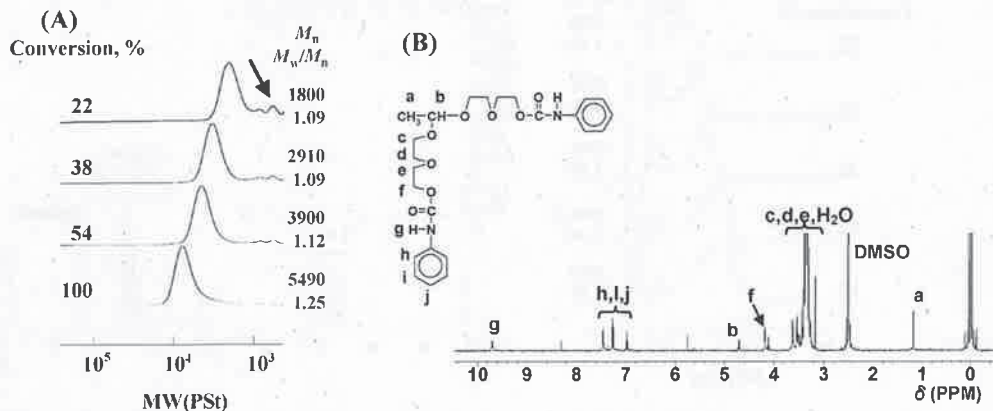


Fig. 1 (A) GPC trace of the products (B) ¹H NMR spectrum of the lowest-molecular-weight product [shown in Fig.1(A)] by the polymerization of VEEPC with HCl/ ZnCl₂ in CH₂Cl₂ at -30°C: [VEEPC]₀ = 0.30M; [HCl]₀ = 5.0mM; [ZnCl₂]₀ = 2.0mM.

津 RID-6A)および UV 検出器(日立 L-7400) を取り付けた島津 LC-10AD を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により 40°Cで溶媒にクロロホルム(流速 1.0mL/min)を用い測定した。数平均分子量(M_n)と多分散度[重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)]はポリスチレン換算により求めた。生成物中のポリマーとオリゴマーの相対的な量は、生成物中の GPC 曲線の各ピークの面積比を測定することによって評価した。分取 GPC による生成物の分離は、室温で溶媒にクロロホルム(流速 3.0mL/min)を用いポリスチレンゲルカラム(Shodex Megapak GEL 201)と示差屈折計(Shodex RI SE-31)を取り付けた Jasco Tri Rotar-II クロマトグラフにより行った。 ^1H (500MHz)および ^{13}C (125MHz) NMR スペクトルは、内部標準にテトラメチルシラン、溶媒に DMSO- d_6 を用い日本電子 LA-500 により測定した。

3. 結果と考察

3.1 フェニルカルバミン酸 2-[2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル](VEEPC)のカチオン重合

モノマーに VEEPC を用い、塩化水素/塩化亜鉛開始剤系、塩化メチレン中、 -30°C で重合を行うと、Figure 1(A)に示す生成ポリマーの GPC カーブに見られるように低分子量側にオリゴマーのピークが見られた。^[12]このオリゴマーを分取 GPC により分取し、 ^1H NMR スペクトルにより構造を検討した。その ^1H NMR スペクトルを Figure 1(B)に示す。メチル基の吸収 a, および、アセタール結合のメチン基の吸収 b が観測され、さらに、オキシエチレン鎖の吸収 c, d, e, f, g, h, ウレタン結合の吸収 i, フェニル基の吸収 j, k, l が観測された。このため、ここで生成するオリゴマーの構造は、VEEPC の重合の場合と同様な、1つのモノマー単位と、もう1つのモノマーの側鎖からなるアセタールであると考えられる。 ^1H NMR スペクトル中の各ピークの積分強度比とこの構造に基づくプロトンの数

i, j が観測された。この ^1H NMR スペクトルから、オリゴマーの構造は、Figure 1(B)の図中に示すような、1つのモノマー単位と、もう1つのモノマーの側鎖からなるアセタールであると考えられる。 ^1H NMR スペクトル中の各ピークの積分強度比とこの構造に基づくプロトンの数を比較した。その値を以下に示す(括弧の値はプロトンの数)。ピーク a: 3.03(3); b: 1.01(1); f: 4.24(4); g: 2.03(2); h, i, j: 10(10)となった。このように各々の観測されたピークの積分強度比は、考えられる構造によく一致した。以上のことより、ここで生成したオリゴマーは Scheme 1 に示す副反応により生成したと考えられる。

3.2 フェニルカルバミン酸 2-[2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル](VEEPC)のカチオン重合

Figure 2(A)に塩化水素/塩化亜鉛開始剤系を用いた VEEPC の重合結果を示す。^[12]この生成ポリマーの GPC 曲線より、低分子量体にオリゴマーが生成していることが分かる。VEEPC の重合の場合と同様に、オリゴマーを分取 GPC により分取し、 ^1H NMR スペクトルにより構造を検討した。Figure 2(B)に示すように、メチル基の吸収 a, および、アセタール結合のメチン基の吸収 b が観測され、さらに、オキシエチレン鎖の吸収 c, d, e, f, g, h, ウレタン結合の吸収 i, フェニル基の吸収 j, k, l が観測された。このため、ここで生成するオリゴマーの構造は、VEEPC の重合の場合と同様な、1つのモノマー単位と、もう1つのモノマーの側鎖からなるアセタールであると考えられる。 ^1H NMR スペクトル中の各ピークの積分強度比とこの構造に基づくプロトンの数

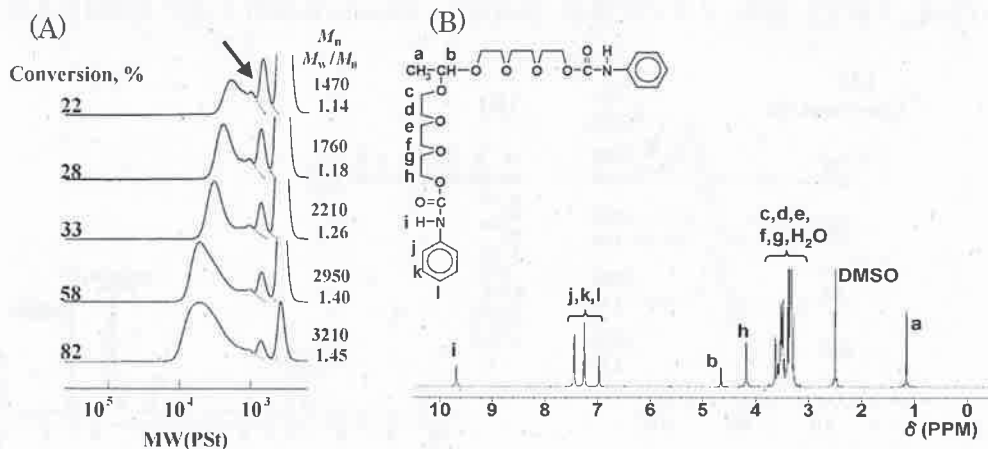


Fig. 2 (A) GPC trace of the products (B) ^1H NMR spectrum of the lowest-molecular-weight product [shown in Fig.2(A)] by the polymerization of VEEPC with HCl/ZnCl₂ in CH₂Cl₂ at -30°C : [VEEPC]₀ = 0.30M; [HCl]₀ = 5.0mM; [ZnCl₂]₀ = 2.0mM.

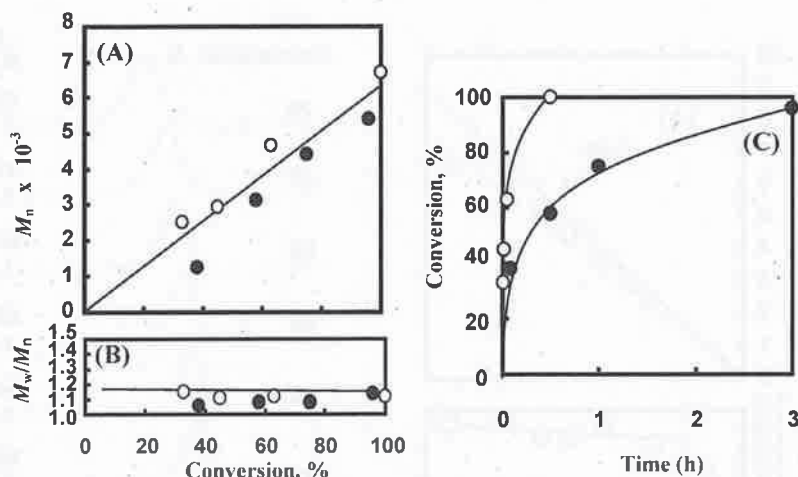


Fig. 3 Polymerization of NBVE with HCl/ZnCl₂ in CH₂Cl₂ at -30°C in the presence (●) or absence (○) of the model compound 1: [NBVE]₀ = 0.30M; [1]₀ = 0.30M; [HCl]₀ = 5.0mM; [ZnCl₂]₀ = 2.0mM. (A) M_n vs. conversion plots; (B) M_w/M_n vs. conversion plots; (C) time-conversion curves.

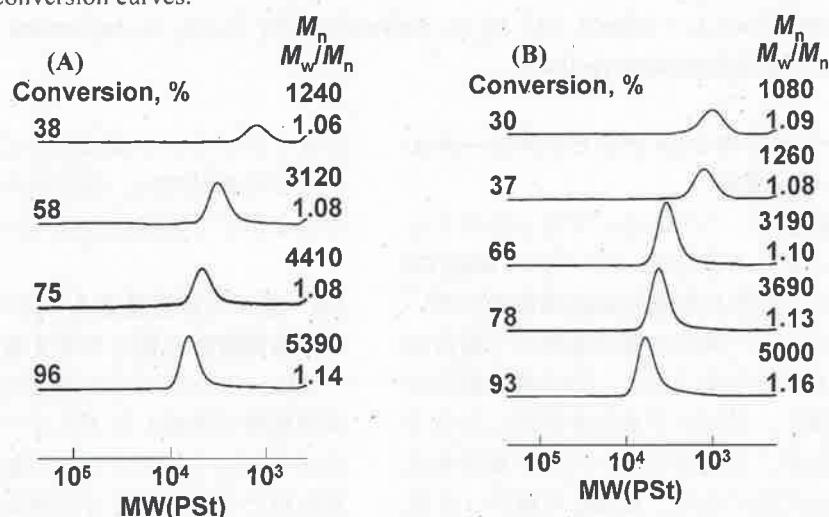


Fig. 4 GPC trace of the products obtained by the polymerization of NBVE with HCl/ZnCl₂ in CH₂Cl₂ at -30°C: (A) presence of the model compound 1; (B) absence of the model compound 1; [NBVE]₀ = 0.30M; [1]₀ = 0.30M; [HCl]₀ = 5.0mM; [ZnCl₂]₀ = 2.0mM.

を比較した。その値を以下に示す(括弧の値はプロトンの数)。ピーク a: 3.07(3); b: 1.09(1); h: 4.02(4); i: 2.09(2); j, k, l: 10(10)となった。このように各々の観測されたピークの積分強度比は、考えられる構造によく一致した。また、生成ポリマーのGPC曲線より判断すると、VEEPCのポリマーよりテーリングが大きく分子量分布がより広いことがわかる。これは、Scheme 1で示したリビングポリマー-4とアルコールHORの反応に基づく連鎖移動反応がより活発に起こっているためと考えられる。

3.3 ウレタンモデル化合物 1 存在下での *n*-ブチルビニルエーテル(NBVE)のカチオン重合

VEEPCの極性官能基と同じくオキシエチレン鎖とカルバメート基をともに持つウレタンモデル化合

物 1 の存在下での NBVE のカチオン重合を塩化水素/塩化亜鉛開始剤を用いて、塩化メチレン中、-30°Cの重合条件下で行った。Figure 3 に示すように、モデル化合物存在下での NBVE の重合は、非存在下での重合と比較して、重合は遅くなったが、生成ポリマーの分子量、分子量分布ともに大きな差はなかった。さらに、生成ポリマーの分子量は重合率に比例して増加し、分子量分布は M_n/M_w の値が 1.1 前後と狭かった。また Figure 4 に示すように、GPC 曲線の低分子量側にオリゴマーの生成も見られなかった。VEEPC の重合ではオリゴマーが生成したが、1 の存在下での NBVE の重合では生成しなかったことから、成長末端側鎖の極性官能基が成長炭素カチオンをより不安定にし、水との反応性を誘発しやすくしているのではないかと考えられる。

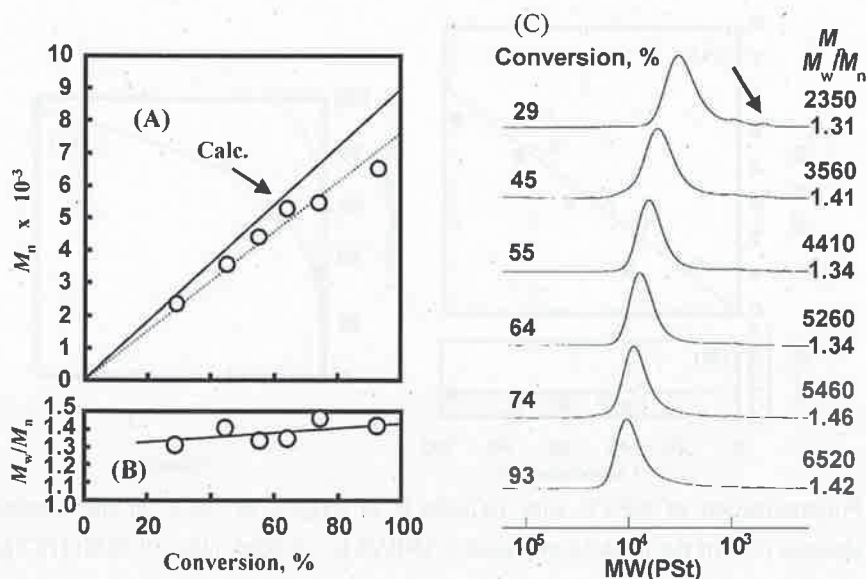


Fig. 5 Polymerization of MEEVE with HCl/ZnCl₂ in CH₂Cl₂ at -30°C: [MEEVE]₀ = 0.30M; [HCl]₀ = 5.0mM; [ZnCl₂]₀ = 2.0mM. (A) M_n vs. conversion; (B) M_w/M_n vs. conversion and (C) GPC traces of polymerization products.

3.4 2-(2-メトキシエトキシ)エチルビニルエーテル (MEEVE)のカチオン重合

次に、極性官能基が一つである、オキシエチレン鎖を持つカルバメート基を持っていない MEEVE をモノマーに用い、塩化水素/塩化亜鉛開始剤を用いて、塩化メチレン中、-30°Cの重合条件下で重合を行った。Figure 5(A)に示すように、分子量は重合の進行とともに増加し、リビング重合を仮定した分子量によく一致したが、生成ポリマーの分子量分布は重合の進行とともに広くなり、 M_n/M_w の値が 1.4 程度と広がった。また Figure 5(C)に示すように、生成ポリマーの GPC 曲線の低分子量帯にオリゴマーが生成していることを示すピークが若干見られた。

3.5 フェニルカルバミン酸 4-ビニロキシブチル (VBPC)のカチオン重合

これまでに検討された、カルバメート基を有する

がオキシエチレン鎖は有していない VBPC の同条件下での重合では、若干のオリゴマーが生成していることがすでに報告されている。¹¹⁰⁾

3.6 種々の官能基をもつビニルエーテルの重合における副反応の起こりやすさ

Table 1 に今回行った各重合において、重合率がほぼ同程度で生成したポリマーの GPC 曲線より求めたオリゴマーとポリマーの面積比を示す。極性官能基を持たない NBVE では副反応は全く起こらなかった。一方、極性官能基を一つだけ有する、オキシエチレン鎖を含むがウレタン基を含まない MEEVE では、ポリマーに対するオリゴマーの生成割合が 0.02 となり若干の副反応が起こっていることが分かる。オキシエチレン鎖とウレタン基の両方を側鎖に有する VEEPC では 0.11、より長いオキシエチレン鎖を有する VEEPC では 0.59 であり、鎖長が長くなるこ

Table 1. Tendency for Side Reactions

Monomer	Conversion (%)	Oligomer/Polymer	M_n	M_w/M_n	Side Reaction ^{a)}
NBVE	30	0	1080	1.09	×
NBVE + 1	38	0	1240	1.06	×
MEEVE	29	0.02	2350	1.31	△
VEEPC	22	0.11	1800	1.09	○
VEEPC	22	0.59	1470	1.14	◎

a) Based on the reaction of the propagating terminals with adventitious water (see Scheme 1).

Table 2. Relationship between tendency for the side reactions and electron density of $^{\beta}\text{CH}_2=$ of $\text{CH}_2=\text{CH-OR}$

Monomer	Oligomer/ Polymer	$^{13}\text{C NMR}^{\text{a)}$
		Chemical shift of $^{\beta}\text{CH}_2=$
NBVE	0	86.4
NBVE + 1	0	—
MEEVE	0.02	86.7
VEEPC	0.11	86.8
VEEEPC	0.59	86.8

a) In DMSO at room temperature.

とでより多くの副反応が起こるようになった。

次に、副反応の起こりやすさと各ビニルエーテルの β 炭素の電子密度の関係を検討した。Table 2にオリゴマーとポリマーの面積比と、各モノマーのビニルエーテル基のメチレン炭素($^{\beta}\text{CH}_2=$)の $^{13}\text{C-NMR}$ 化学シフトを示す。極性官能基を持たないNBVEは化学シフトの値が86.4ppmであり、極性官能基を一つ持つMEEVEは86.7ppm、極性官能基を複数持つVEEPC、VEEEPCは86.8ppmであった。したがってこれらの極性官能基を持つことでビニルエーテルの β 炭素の電子密度は減少し、官能基を二つ以上持つことでさらに減少することを示している。しかし、極性官能基を二つ以上持つもの同士での差は見られなかった。以上のことから副反応が起こる原因として、まず第一に、側鎖官能基の電子吸引力により成長末端の炭素カチオンが不安定化し、重合系中の不純物である水との反応を起こしやすくさせていることが考えられる。第二に、極性官能基を二つ以上持つビニルエーテルであるVEEPCとVEEEPCでは、成長末端側鎖の多数の極性部位が成長炭素カチオンに対して空間を通して直接作用し、水のような極性物質との反応を促進していることが考えられる。

4. 結論

極性官能基を持たないNBVEでは副反応は起こらなかったが、VBPCやMEEVEなどの極性官能基を一つ持つビニルエーテルは若干の副反応を起こし、オキシエチレン鎖とウレタン結合の両方を持つVEEPCでは副反応がより起こることがわかった。側鎖のオキシエチレン鎖長がより長いVEEEPCでは副反応がさらに起こりやすかった。以上のことから、モノマーが多数の極性官能基を持つことで副反応をより誘発しやすくなることがわかった。

参考文献

- [1] 東村敏延：カチオン重合，化学同人，6章(1971)。
- [2] J. P. Kennedy, and E. Marechal: Carbocationic Polymerization, John Wiley & Sons, New York, Chapter 3 (1982).
- [3] M. Miyamoto, M. Sawamoto, and T. Higashimura: *Macromolecules*, **17**, 265 (1984).
- [4] M. Sawamoto, *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis, and Applications*: K. Matyjaszewski, Ed., Marcel Dekker, New York, Chapter 5 (1996)
- [5] 高分子学会：高分子機能材料シリーズ 1 高分子の合成と反応(1), 共立出版, 2章(1992)。
- [6] S. Aoshima, T. Nakamura, N. Uesugi, M. Sawamoto, and T. Higashimura: *Macromolecules*, **18**, 2097 (1985).
- [7] S. Aoshima, H. Oda, and E. Kobayashi: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 2407 (1992).
- [8] T. Hashimoto, H. Ibuki, M. Sawamoto, and T. Higashimura: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **26**, 3361 (1988).
- [9] S. Rahman, T. Hashimoto, and T. Kodaira: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4362 (2000).
- [10] T. Namikoshi, T. Hashimoto, and T. Kodaira: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2960 (2004).
- [11] K. Yamada, K. Yamaoka, M. Minoda, and T. Miyamoto: *Polym. Int.*, **50**, 531 (2001)
- [12] K. Ichimura, and T. Hashimoto: *Mem. Grad. Eng. Univ. Fukui*, **55**, 1 (2007)

