ビニール化合物のポーラログラフによる定量

宇佐美 四郎

Polarographic Determination of Vinyl Compounds.

SHIRO USAMI

(Toyama Plant, Kurashiki Rayon Co., Ltd.)

Polarographic determination of several vinyl compounds have been investigated with the use of tetramethylammonium ion, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, and tetrabutylammonium ion, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, as the supporting electrolytes. The vinyl esters, such as vinyl acetate, vinyl butylate, and vinyl benzoate, can be determined from the wave of acetaldehyde which is produced by the hydrolysis with tetramethylammonium hydroxide used as the supporting electrolyte. The half-wave potentials of α -methylstyrene, styrene, acrylonitrile and methyl methacrylate are shown at about -2.50 , -2.42 , -2.14 , and -2.06 volts (vs. S. C. E.), respectively, and they can be determined quantitatively. Their half-wave potentials are compared with those of e values calculated from the theory of copolymerization by Price and Alfrey.

(Received January 28, 1955)

緒言

ビニール化合物のポーラログラフによる研究は、すでに種々行われている。スチレンは tetramethylammonium iodide を支持塩としたジオキサン溶媒¹⁾ において半波電位 -2.35V (vs. S. C. E.) が示され、アクリルニトリルは tetraethylammonium iodide のジオキサン溶媒²⁾ 中にて半波電位 -1.94V (vs. S. C. E.) であり、また tetramethylammonium iodide³⁾ 中において -2.1V (vs. S. C. E.) が示されている。メタアクリル酸メチルに関しても発表⁴⁾ がある。しかしビニールエステル類の定量については未だ発表がない。筆者は支持塩 tetramethylammonium hydroxide 中において、酢酸ビニールがその加水分解により生成するアセトアルデヒドより定量可能なことを認めたので、この方法による酢酸ビニールを主体に酪酸ビニール、安息香酸ビニールの定量法を検討した。なお α -メチルスチレン、スチレン、アクリルニトリル、メタアクリル酸メチルのポーラログラムについても検討を行い、合せてビニール基についている基の電子親和性の度合によりそれらの基の半波電位に及ぼす影響について考察を行った。

実験方法

ポーラログラフの装置は、ヘイロフスキー・志方型を使用した。

試料として、酢酸ビニールは精製酢酸ビニールの B. P. 72.5°C の溜分を使用した。アセトアルデヒドはパラアルデヒドを硫酸分解し B. P. 21.0°C の溜分を用いた。 α -メチルスチレン、スチレン、アクリルニトリルは市販品を再蒸溜し、それぞれ B. P. 161°C , 143°C , 78°C の溜分を使用した。酪酸ビニール、安息香酸ビニール、メタアクリル酸メチルは合成したものを再蒸溜を行い。酪酸ビニールは B. P. $115\sim 116^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1.4081, 安息香酸ビニールは B. P. $100\sim 101^\circ\text{C}$ 128 mm, n_D^{20} 1.5150, メタアクリル酸メチルは B. P. $100\sim 100.5^\circ\text{C}$,

n_D^{20} 1.410 であった。用いた支持塩 tetramethylammonium bromide, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, tetra-n-butylammonium iodide, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ は市販品を2回再結晶を行い、tetramethylammonium hydroxide, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ は Merck 製品を使用した。

m, t の測定は中村氏⁵⁾ 提案の簡単法を使用し、無加圧 0.025N $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 水溶液中にて $m=1.029\text{ mg}$, $t=6.2\text{ sec}$ であった。測定時室素置換を15分行い、溶存酸素の除去を行った。

実験結果および考察

1. 酢酸ビニール

酢酸ビニールは $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ を支持塩としたポーラログラムにおいて波は得られなかった。しかるに $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ を支持塩としたポーラログラムにおいて波が得られた。この波は酢酸ビニールがアルカリ性においてアセトアルデヒドに変化すること、および得られた半波電位がアセトアルデヒドの半波電位に等しいことより、酢酸ビニール自身の波ではなくして、酢酸ビニールが加水分解されて生成したアセトアルデヒドの波である。それ故このアセトアルデヒドの波高より酢酸ビニールの定量が可能であるので、以下に検討を行った。

(1) 酢酸ビニール濃度の検討

最初に $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ の濃度を 0.025N とし、酢酸ビニールの濃度変化によって、酢酸ビニールがアセトアルデヒドへ変化する速度を臭素法により酢酸ビニールの消失より求めると第1表の如くである。

第1表 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 中における酢酸ビニールの消失条件 0.025N $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 放置室温

測定温度 15°C

酢酸ビニール 初濃度 (M/l)	酢酸ビニール消失 (%)		
	15 min.	30 min.	60 min.
12.32×10^{-3}	95.3	97.2	98.1
6.16×10^{-3}	100.0	—	—

* 富山市蓮町1の33

0.025 N $(CH_3)_4NOH$ 中にて、酢酸ビニル $6.16 \times 10^{-3} M/l$ で 15 分にして 100 % 消失することがわかる。

(2) アセトアルデヒドのポーラログラム

アセトアルデヒドのポーラログラフによる定量は、すでに報告⁹⁾があり、Adkins 等¹⁾は $(CH_3)_4NOH$ 中におけるアセトアルデヒドについて一部行っており、半波電位、 $-1.87 V$ (vs. 水銀陽極)を示している。アセトアルデヒドの波高は測定温度、放置時間、pH に NOH より大きい影響を受ける。筆者は酢酸ビニルが $(CH_3)_4NOH$ 中にてアセトアルデヒドになることを認めたので、これらの影響を考慮しアセトアルデヒドの $(CH_3)_4NOH$ を支持塩としたポーラログラムについて検討を行った。拡散電流と濃度との関係を示すと第 1 図の如く両者の間に比例関係がある。

第 1 図 アセトアルデヒド濃度と拡散電流の関係

条件 0.025 N $(CH_3)_4NOH$, 測定調製後 30 min 測定温度 $15^\circ C$

この時の半波電位は $-2.02 \sim -1.99 V$ (vs. S. C. E.) の間に得られた。 $(CH_3)_4NOH$ 支持塩中にてアセトアルデヒドが縮合により時間的に変化する波高を示すと第 2 表の如くである。

第 2 表 アセトアルデヒドの縮合による拡散電流の変化

条件 0.025 N $(CH_3)_4NOH$, 放置温度 並に測定温度 $15^\circ C$

アセトアルデヒド初濃度 $3.02 \times 10^{-3} M/l$

放置時間(hr)	id(μA)	放置時間(hr)	id(μA)
0.25	80.5	24.00	14.8
3.00	55.8	27.00	12.2
6.00	46.0		

時間初期において大きい減少を示す。

(3) 酢酸ビニルのポーラログラム

酢酸ビニル濃度変化による $(CH_3)_4NOH$ 支持塩中におけるポーラログラムの結果は第 3 表の如くである。実際に得られた波形を第 2 図に示した

この拡散電流と濃度との間には第 3 図の如く比例関係が得られる。

なおこの際波は極大現象を示したが、ゼラチンを 0.01 % 加えることにより極大現象は消失する。

(4) 酢酸ビニルの時間変化によるポーラログラム

第 3 表 酢酸ビニルのポーラログラム

条件 0.025 N $(CH_3)_4NOH$, 試料調製後 30 min に測定
測定温度 $15^\circ C$

酢酸ビニル (M/l)	id (μA)	$E_{1/2}$ vs. S. C. E. (V)
5.43×10^{-3}	17.49	-2.02
3.25×10^{-3}	9.74	-2.01
1.08×10^{-3}	3.22	-1.99

第 2 図 酢酸ビニルのポーラログラム

第 3 図 酢酸ビニル濃度と拡散電流との関係

条件 0.025 N $(CH_3)_4NOH$, 測定調製後 30 min, 測定温度 $15^\circ C$

アセトアルデドの場合と同様に酢酸ビニルの $(CH_3)_4NOH$ 中における波高の時間的な変化を示すと第 4 図の如くにて、アセトアルデヒドと同様に時間初期において相当の減少を示す。

2. 酪酸ビニル、安息香酸ビニル

酪酸ビニル、安息香酸ビニルも酢酸ビニルと同様に $(C_4H_9)_4NI$ を支持塩とした時波を示さなかったが、 $(CH_3)_4NOH$ 支持塩中にて波を与えた。酪酸ビニルの結果を示すと第 4 表の如くである。

安息香酸ビニルも 0.05 N $(CH_3)_4NOH$, 5 % メタノール溶液中において半波電位 $-2.05 \sim -2.02 V$ (vs. S. C. E.) を示し濃度と波高との間には比例関係が得られた。

第4図 酢酸ビニールの拡散電流の時間的变化

条件 0.05 N $(CH_3)_4NOH$, 酢酸ビニール
初濃度 4.55×10^{-3} M/l 放置温度,
測定温度 $15^\circ C$

第4表 酢酸ビニールのポーログラム

条件 0.05 N $(CH_3)_4NOH$, 50% メタノール,
試料調製後 30 min に 測定, 測定温度 $15^\circ C$

酢酸ビニール(M/l)	id (μA)	$E_{1/2}$ vs. S. C. E. (V)
7.56×10^{-3}	18.12	-2.06
5.67×10^{-3}	13.50	-2.06
3.78×10^{-3}	9.03	-2.07
1.89×10^{-3}	4.52	-2.05

3. α -メチル, スチレン, スチレン

α メチルスチレン, スチレンを 0.05 N $(C_4H_9)_4NI$ 支持塩の 75% ジオキサン溶液中に 0.2% ゼラチン溶液 2 滴加えたポーログラムを測定温度 $20^\circ C$ にて行った。 α -メチルスチレンは -2.50 V (vs. S. C. E.), スチレンは -2.42 V (vs. S. C. E.) 附近に半波電位を示し, おのおのモノマー濃度と波高との間に比例関係が得られる。

4. アクリルニトリル

アクリルニトリルのポーログラムを $(CH_3)_4NOH$, $(CH_3)_4NBr$ 支持塩中にて行った。両者同様な傾向を示す。 $(CH_3)_4NOH$ 支持塩中にて得られた結果を示すと第5表の如く, 濃度と波高との間に比例関係が得られる。

5. メタアクリル酸メチル

第5表 アクリルニトリルのポーログラム

条件 0.025 N $(CH_3)_4NOH$, ゼラチン 0.01%
測定温度 $25^\circ C$

アクリルニトリル(M/l)	id (μA)	$E_{1/2}$ vs. S. C. E. (V)
7.64×10^{-3}	27.70	-2.16
4.58×10^{-3}	16.80	-2.14
1.53×10^{-3}	5.57	-2.12

メタアクリル酸メチルを $(CH_3)_4NBr$ を支持塩としたポーログラムについて行った。結果は第6表の如くにて濃度と波高との間には比例関係がある。

結 び

以上数種のビニール化合物のポーログラムによる定

第6表 メタアクリル酸メチルのポーログラム

条件 0.05 N $(CH_3)_4NBr$, 測定温度 $25^\circ C$

メタアクリル酸 メチル (M/l)	id (μA)	$E_{1/2}$ vs. S. C. E. (V)
10.23×10^{-3}	18.36	2.06
5.11×10^{-3}	9.15	2.06
2.56×10^{-3}	4.53	2.07

量について示したが, ビニールエステル以外のビニール化合物の半波電位は, その化合物の還元性を示す。此のおおのこのモノマーの半波電位と, Price-Alfrey の共重合の理論より提出された二重結合へ置換される基の電子寄与体, 電子受納体と関係のある e の価⁷⁾ とをとって比較して見ると次の如くである。

ビニール化合物	$E_{1/2}$ vs. S. C. E. (V)	e
アクリルニトリル	-2.14	+1.0
メタアクリル酸メチル	-2.06	0.
酢酸ビニール	—	-0.5
スチレン	-2.42	-1.0

アクリルニトリル, スチレンと e の大きく異っているものにおいては半波電位にも差がみとめられる。メタアクリル酸メチルもスチレンより e が大きいのでスチレンより陽側に半波電位を示している。 e の価よりすれば酢酸ビニールもこれらの支持電解液中で還元波を示しそうであるが波は得られなかった。これに関して共鳴に關係のある Price-Alfrey の Q の価を見ると, アクリルニトリル, メタアクリル酸メチル, スチレンは 0.3~0.9 範囲にあるに反し酢酸ビニールは 0.02 と小さい価を示し, 他の化合物とはややはずれるようであり, その他にも種々の原因が影響しているものと思われる。これらの点については今後の検討に待ちたい。

附記: 本報告の概要は北陸地方講演会 (昭29, 10, 8) において発表した。本発表を許可された会社当局に感謝し。種々御指導を賜った小南次夫部長。浮田純二博士に深謝致します。

文 献

- 1) I. M. Kolthoff 等: *Polarography* Vol II (1955).
- 2) W. L. Bird, C. H. Hale: *Anal. Chem.*, **24**, 586 (1952).
- 3) 丸山・高山: 日本分析化学会第1年会
- 4) 中村: 日化, **71**, 326 (1950).
- 5) Bieber, R., Trümpler, G.: *Helv. chem. Acta.*, **30**, 2000 (1947); Dirscherl, W., Bergmeyer: *H. V. Ber.*, **82**, 291 (1949).
- 6) H. Adkins, F. W. Cox: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1151 (1938).
- 7) T. Alfrey, Jr., J. Bohrer, H. Mark: *Copolymerization* p. 81 (1951).