表 1 実 験 結 果

実験 番号	ClCN ^{a)} (g)	C ₂ H ₄ ^{b)} (g)	添 加 剤 物 質 g	温度 (°C)	圧 力 ^{c)} (kg/cm ²)	吸収線量 (Mrad)	粗テロ マー ^{d)} (g)	テロマー重量 (%)				G (テロマー)		
								n=2	n=3	n=4	n≥5 ^{e)}	n=2	n=3	n=4
1	190	167	—	13~18	62→52	8.7	8.4	26.9	25.7	14.0	33.4	4.7	3.7	1.7
2	184	177	NaCN	16~18	57→50	15.9	27	25.5	26.1	15.1	33.3	7.7	6.3	3.1
3	170	155	NaCN	55~57	142→91	8.7	10	26.7	26.4	16.7	30.2	6.0	4.8	2.6
4	184	171	—	51~53	185→170	8.7	6.2	26.2	26.6	16.7	30.5	3.3	2.7	1.5
5	184	165	NaCN AIBN	24~26	86→46	8.7	8.5	34.4	26.2	16.6	22.8	6.2	3.8	2.0

a) 0°C における容積と比重から算出。 b) 未反応エチレンにテロマー中のエチレン量を推算して加えた。 c) ペリスコプまたは放射線遮蔽窓を通して読んだブルドン管の目盛(反応初圧→終圧)。 d) 実験番号 5 では多量の AIBN が混在したのでこれを口過して得た液体の重量。 e) n=2 テロマーの前に流出する n=1 テロマーと考えられる小さなピークを含むが、大部分は n≥5 の高級テロマーと考えられる。

応温度の相違にかかわらず、本報と同様な結果が示されている。他方エチレン溶解にもとづく塩化シアン液相容積の増加を、エチレンの液相中における見掛けの分子容を 75 ml (20°C)⁶⁾ と仮定すると、本報および特許文献⁸⁾ の反応は、いずれも均一相で行なわれていると推定される。すなわち、反応管内に存在するエチレン、塩化シアンのモル比は直接反応相のモル比に対応する。これらの結果から本反応の総括連鎖移動定数は温度によらずほぼ一定であると考えられる。同様な結果はエチレン、四塩化炭素のテロメリゼーションでも観察された⁷⁾。

開始ラジカルあたりのテロマー収量は反応開始剤から生成したラジカルの開始効率を 1 とし、また塩化シアンの G_R を 5 と仮定すると 145°C で 25⁸⁾ [モルテロマー/モル開始ラジカル] (DTBPO), 80°C で 10⁸⁾ (AIBN), 50°C~常温で 4 (γ線) 程度の値が得られる。これらの値は一般に反応系の定常状態におけるラジ

カル濃度の関数になることが知られている。したがって、これらの数値を直接比較することは無意味であろうが、本実験でテロマー収率が低いのは、主として反応温度が低いためと推定できる。

シアン化ナトリウム添加による効果は本実験では特許文献⁸⁾ ほど顕著でなかった。これはシアン化ナトリウム添加の効果は、塩化シアン中に含まれる不純物の除去に、原因すると考えられるので、本実験に使用した塩化シアンの純度がよかったか、または低温で反応を行なったため、反応中の不純物の生成が少ないことによると考えられる。これは、原料塩化シアン中の不純物除去の効果が強調整されているのとは一致する⁴⁾。

本研究は東洋高圧工業(株)の受託研究(昭和 35 年度)として行なったものである。御指導いただいた東洋高圧工業(株)中央研究所稲葉弥之助所長(当時)、研究に従事された大井和彦氏、小貫 丹氏、また、本研究の発表を承認された会社当局に深謝する。

6) 武久, 安本, 保坂, 工化, 65, 537 (1962).

7) 武久, 安本, 保坂, 工化, 65, 531 (1962).

一 速 報

ジヒドロピラン環を含む銅(II)キレート の重合触媒作用^{*1}

(昭和 40 年 12 月 24 日 受 理)

上 原 赫・西 敏 孝・田 村 章 雄・村 田 二 郎^{*2}

アセチルアセトンの金属キレートがビニル重合を開始することは Kastning ら¹⁾によって報告されているが、単独ではその開始能は低い。また著者らの実験では、銅(II)のアセチルアセトナトはむしろスチレンの熱重合を禁止する作用を示した。

しかるに著者らによって合成されたジヒドロピラン環を含むアセチルアセトン誘導体 [A] の銅(II)キレートはスチレン、メタクリル酸メチルの重合に対して単独で相当強い活性を示した。さらに興味あることは、スチレンと無水マレイン酸との共重合においては室温(15°C)でさえも激しい発熱を伴って急速度で重合し、高分子量の 1:1 コポリマーを与えることを見出したので報告する。

1 アセチルアセトン誘導体の銅(II)キレートの合成

ピペリジンを触媒とし、水冷しながらアクロレイン 2 量体とアセチルアセトンとを 2 日間反応させると、bp 120~123°C/6mmHg の留分 [A] が 28.3 g (38.2%) 得られた。[A] は赤外吸収スペクトルおよび元素分析値から次式の構造を有するものと推定される。

C₁₁H₁₄O₃ としての理論値 H=7.26%, C=68.02%
分析値 H=7.37%, C=68.43%

[A] のエタノール溶液に酢酸銅(II)の水溶液を加えると、オリブ色の光沢あるりん片状結晶 [B] が得られた。エタノール水から再結晶。mp 136°C (分解)。元素分析値および [B] の赤外吸収スペクトルで、β-ジケトンのエノール型の 1605 cm⁻¹ の吸収が 1570 cm⁻¹ にシフトしたことからキレート化を確認し

*1 本報を「金属キレート化合物の触媒作用に関する研究(第1報)」とする。

*2 Kaku UEHARA, Toshitaka NISHI, Fumio TAMURA, Niro MURATA 大阪府立大学工学部応用化学教室: 堺市百舌鳥梅町。

1) E. G. Kastning, H. Naamann, H. Reis, Ch. Berding *Angew. Chem.*, 77, 313 (1965).

た。

2 重合結果と考察

重合結果の一例を表 1, 表 2 に示す。重合はいずれも窒素置換した封管中で行なった。単独重合の再現性は良好で、スチレンおよびメタクリル酸メチルに対しかなり高い重合開始能を示したが、酢酸ビニルの重合は開始しなかった。ベンゾキノンで重合が禁止され、アンモニア性メタノールを少量添加すると重合は促進された。

一方共重合では、モノマーと開始剤の混合物を室温 (15°C) にしばらく放置すると急激に発熱し、その後 10 分以内ではほぼ重合が完了するようであった。得られた重合物はほとんどベンゼンで抽出されないこと、および赤外吸収スペクトル、元素分析値からややスチレンの割合が多いが 1:1 のコポリマーであると考えられる。

単独重合で活性を示さなかったアセチルアセトンの銅 (II) キレートおよびその他の金属キレートも、この共重合では反応温度を上げると B と同様の活性を示すことを見出した。

とくにアセチルアセトンにジヒドロピラン環を含む置換基を導

表 1 [B] を開始剤とするビニルモノマーの単独重合 (塊状)

モノマー (g)	開始剤濃度 (mol/l)	重合温度 (°C)	重合時間 (min)	ポリマー収量 (g)	重合率 (%)	備 考
スチレン 2.01	0.0104	98	60	0.891	44.3	[η] _{25°C} = 0.37
〃 —	0.0141	100	〃	—	9	Mn ^{III} (acac) ₃ 文献 1) より
〃 2.02	0.0098	80	〃	0.207	10.2	
〃 2.37	0.0096	〃	〃	0.231	9.8	窒素置換を行わなかった。
〃 1.62	0.0096	〃	〃	0.311	19.2	アンモニア性メタノール数滴を添加。
〃 1.71	0.0096	〃	〃	0	0	ベンゾキノン 0.004 g を添加。
MMA ^{a)} 4.81	0.0125	70	〃	0.938	21.6	^{a)} メタクリル酸メチル。
酢酸ビニル 2.00	0.0414	100	180	0	0	
スチレン 2.09	0.0184	98	120	0	0	開始剤として Cu(acac) ₂ を用いた。
〃 2.46	0	〃	60	0.063	3.1	開始剤なし (熱重合)
〃 2.66	0.0182	98	〃	0.066	3.2	開始剤としてリガンド [A] を用いた。

表 2 [B] を開始剤とするスチレンと無水マレイン酸の共重合

スチレン (g)	無水マレイン酸 (g)	開始剤 (g)	コポリマーの分析値		コポリマー中のスチレンのモル分率	[η] _{アセトン} 25°C (100 ml/g)
			C (%)	H (%)		
1.26	5.79	0.035	71.19	4.96	0.498	0.87
3.61	3.39	0.035	73.38	5.50	0.548	—
6.00	0.99	0.035	74.30	5.42	0.570	—

入すると、単独重合、共重合ともその活性は著しく向上した。

金属キレート化合物の構造と重合活性との関係、重合開始機構重合におよぼす種々の因子の影響、および得られたポリマーの立体規則性などについて現在詳細に検討中である。

昭和 41 年 3 月 5 日発行 [定価 300 円 (送料 30 円)]

発行兼編集人 東京都千代田区神田駿河台 1-5 岩 城 広 吉
 印刷人 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 岩 永 吉 光
 印刷所 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 新日本印刷株式会社
 発行所 東京都千代田区神田駿河台 1 丁目 5 番地

社団法人 日 本 化 学 会

© 1966 The Chemical Society of Japan

電話東京 (292) 6161~6165

振替貯金口座東京 6058 番

落丁、乱丁のありましたときはお早目にお申下さい。
 おとりかいたします。