あると考えられた。

この重合で得られた *N*-PMI のポリマー ($[\eta]=0.08$) は薄い赤色粉末で軟化温度は 340~345°C であった。このポリマーは DMF, ジメチルスルホキシドに可溶で, その他の有機溶媒 (ベンゼン, テトラヒドロフラン, アセトン, アセトニトリル, ヘキ

サメチルホスホルアミドなど) に不溶であった。なおポリマーの赤外吸収スペクトルは 1704 cm^{-1} に $-\text{CO}-$ の吸収, 1770 cm^{-1} に 5 員環イミドの吸収, また 1380 cm^{-1} に $>\text{N}-$ の吸収が見られ, ラジカル重合で得られたものとまったく同じであった。

(昭和 42 年 5 月, 第 16 回高分子年次大会 (東京) 講演)

p-メチル- α -メチルスチレンのアニオン重合

(昭和 42 年 7 月 24 日受理)

結城 平明・小佐井 興一・大津 一宏*

p-メチル- α -メチルスチレンのアニオン重合の研究をおこなった。THF 中, *n*-BuLi, $-95\sim-20^\circ\text{C}$ での重合では通常のビニル重合体が得られたが, ベンゼン中または無溶媒で Na-K 合金により $60\sim120^\circ\text{C}$ でおこなった場合には $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)_n$ (n は約 12) の構造をもつ水素移動重合体が得られた。この高温重合体の収率, 分子量は反応時間とともに少しずつ増大した。これらのポリマーの構造は NMR スペクトルにより推定した。さらに p-メチル- α -メチルスチレン- β, β' - d_6 を合成し, 同様に -78°C および 120°C での重合をおこない, ポリマー中の CH_3 基の残存量を赤外吸収スペクトルの 1370 cm^{-1} 吸光度より求めて, 上述のように p- CH_3 基による水素移動重合が起こっていることを確認した。一方 p-メチルスチレンのアニオン重合においても高温では不溶性のポリマーを生じ, おそらく水素移動によるものと推察した。

1 緒言

アクリルアミドのアニオン重合に関する Breslow の報告¹⁾ 以来, アニオン反応によるいわゆる水素移動重合について多数の研究がおこなわれた。ビニル化合物の通常のアニオン重合はアニオン付加反応のみにより進行するものであるが, 水素移動重合はアニオン付加とプロトン移動が交互におこった形で重合体を生成する反応である。メチルビニルケトン²⁾ あるいは α -スチレンスルホンアミド³⁾ のような酸性の強い水素をもつ化合物の場合を除いて, 炭化水素モノマーについては水素移動重合の例はまだ見出されていない。チーグラー型触媒によって得られるポリスチレンについて, 一部に水素移動重合が含まれていることを赤外吸収スペクトルによって認めたということが報告⁴⁾ されており, またプロピレンから水素移動重合によってポリメチレンの得られる可能性について Mienes が述べているが⁵⁾, その根拠については明らかでない。

α -メチルスチレンはその低い天井温度のために, 高温においてはビニル基による重合をおこなわない。一方, 有機アルカリ金属化合物によって, ベンゼン核に結合したメチル基は高温でメタル化を受けることが知られている⁶⁾。今ベンゼン核にメチル基をも

つ α -メチルスチレン誘導体を高温でアニオン重合させるならば, このメチル基のプロトンの移動によっていわゆる水素移動重合がおこるものと考えられる。著者らは p-メチル- α -メチルスチレンおよびこれに関連して p-メチルスチレンと α -メチルスチレンのアニオン重合, 特に高温での重合を検討した。さらに p-メチル- α -メチルスチレンのイソプロペニル基の水素を重水素にかえた p-メチル- α -メチルスチレン- β, β' - d_6 を合成し, その高温でのアニオン重合体の構造をしらべ, 予期した水素移動重合のおこなわれていることを明らかにした。

2 実験

2.1 p-メチル- α -メチルスチレン

p-ブロムトルエン⁷⁾ とアセトンからグリニャール反応によりジメチル p-トリルカルビノールをつくり, これを活性アルミナを触媒として接触脱水し, 減圧蒸留により $79\sim81.5^\circ\text{C}/21\text{mmHg}$ (文献値⁸⁾ $82^\circ\text{C}/21\text{mmHg}$) の部分を集め, 常圧下に精留して沸点 190°C の p-メチル- α -メチルスチレンを得た。 n_D^{25} 1.5292 (文献値⁹⁾ n_D^{25} 1.5290)。ガスクロマトグラフィーにより純粋であることを確かめた。水素化カルシウムを加えて 24 時間, 窒素中でかきまぜ, 使用直前に減圧蒸留した。

2.2 p-メチル- α -メチルスチレン- β, β' - d_6 の合成

2.1 と同様にして p-ブロムトルエン 23.5 g (0.14 mol) とアセトン- d_6 8.8 g (0.14 mol) から p-トリルジメチル- d_6 カルビノールを合成した。収量 14.2 g (65%)。bp $93\sim94^\circ\text{C}/6\text{mmHg}$, n_D^{21} 1.5157。

7) L. A. Bigelow, "Organic Syntheses", Coll. Vol. 1, 136 (1956).

8) V. N. Ipatieff, H. Pines, R. C. Olberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2123 (1948).

9) G. B. Bachman, H. Hellman, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1772 (1948).

*1 Heimei YUKI, Koichi KOSAI, Kazuhiro OHTSU 大阪大学基礎工学部合成化学科：大阪府豊中市待兼山町。

1) D. S. Breslow, G. E. Hulse, A. S. Matlack, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3760 (1957).

2) S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Y. Ishii, *Polymer Letters*, 1, 545 (1963).

3) N. Yoda, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, A 3, 2229. 3833 (1965).

4) B. A. Krentsel et al., *Neftekhimiya*, 2, 705 (1962); *Chem. Abst.*, 58, 9237 (1963).

5) K. Mienes, *Kunststoffe*, 51, 469 (1961).

6) H. Pines, V. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4316 (1956) など。

分析値 C 76.63%, H+D 12.87%

$C_{10}H_8D_8O$ としての計算値 C 76.86%, H+D 12.89%

NMR スペクトルにより純粋であることを確かめた。

次に水素化ナトリウム (50% dispersion) 4.8 g (0.10 mol) を精製した無水の *n*-ヘキサン 60 ml で 3 回洗浄し、真空系で乾燥した。これに無水エーテル 130 ml と得られたカルビノール 10.6 g (0.068 mol) を加えて 50 時間かきまぜ、重水 10 ml (0.45 mol) を加えて分解し、水層を注射器で抜き取り、さらに重水 10 ml を加えて 3 時間かきまぜ、澄明となったエーテル層を真空系に移してエーテルを留去し、目的物を減圧蒸留、92°C/5.5 mmHg の部分を集めた。以上の操作はすべて窒素中でおこなった。収量 8.2 g (78%)。NMR スペクトルにより目的の位置が完全に重水素化された *p*-トリルジメチル- d_6 カルビノール-*d* であることを確かめた。

このカルビノール-*d* 8.0 g (51 mmol) と *p*-トルエンスルホン酸 60 mg (0.3 mmol) の混合物を窒素中で常圧下に蒸留した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧蒸留して 82°C/25 mmHg の部分を集めた。収量 4.1 g (62%), n_D^{25} 1.5329。

分析値 C 87.55%, H+D 12.78%

$C_{10}H_7D_8$ としての計算値 C 87.52%, H+D 12.48%

NMR スペクトルにより純粋であることを確かめた。

以上の反応ではすべて系中の水分の除去に極力注意を払った。

また *p*-トリルジメチル- d_6 カルビノールの脱水反応を OH 基を重水素化することなしにそのままアルミナ触媒でおこなった場合には、 β , β' -位の重水素が約 50% H に交換されたことが、NMR スペクトルにより認めれた。

2.3 *p*-メチルスチレン

p-トリルアルデヒド¹⁰⁾ をグリニャール反応により *p*-トリルカルビノールとし、硫酸水素カリウムを触媒としてその脱水反応により合成した。bp 65°C/18 mmHg, n_D^{25} 1.5400 (文献値¹¹⁾ 65~66°C/18 mmHg, n_D^{25} 1.5402)。

2.4 溶媒

テトラヒドロフランはナトリウムで処理した後、蒸留し、水素化アルミニウムリチウムを加えてかきまぜ、使用直前に真空系で蒸留した。ベンゼンは、濃硫酸と振り、水洗、乾燥して蒸留した後、ナトリウムで処理し、少量の *n*-ブチルリチウムを加えて真空系で蒸留した。

2.5 触媒

n-ブチルリチウムは Ziegler の方法¹²⁾に従って *n*-ヘプタン中でつくり、二重滴定法¹³⁾によりその濃度を決定した。ナトリウム-カリウムは 23:77 の重量比で *n*-ヘプタン中で混合して合金とした。

2.6 測定

分子量の測定は試料をベンゼン溶液とし Mechrolab Vapour Pressure Osmometer Model 301 A を用いておこなった。赤外吸収スペクトルは日本分光 Model IR-S または DS-23 で四塩化

炭素溶液よりつくったフィルムを用いて、またはヘキサクロルブタジエン法で測定した。また、定量的測定には日本分光 Model DS-402 G を用いて試料を四塩化炭素溶液としておこなった。高分解能核磁気共鳴スペクトルは日本電子 JNM-4 H-100 を用い、四塩化炭素中、21.5°C で、テトラメチルシランまたは二塩化メチレンを内部標準として測定した。

2.7 重合

ガラス製重合管中に窒素気流下でモノマーと溶媒とを注射器によって入れ、モノマーに対して約 1.0 mol% の触媒を加えた後封管し、所定の温度で重合をおこなった。ナトリウム-カリウム合金を触媒とした時は、少量の *o*-クロルトルエンをプロモーター^{*2}として加えた。所定時間反応させた後、少量のメタノールで反応を停止し、反応液を多量のメタノール中に注入してポリマーを沈でんさせ、得られたポリマーをベンゼン-メタノールで再沈でんした。この時ベンゼンに不溶の部分が存在する場合には、それを分離して可溶部分をメタノールにより再沈でんさせた。一方メタノール溶液および再沈でんの母液は蒸発乾固し、残分をベンゼンに溶かして、希塩酸で洗浄した後、そのベンゼン層を乾固してメタノール可溶部を得た。

p-メチルスチレンの重合の場合には、予想される通常のビニル重合の進行を可及的におさえるため、あらかじめナトリウム-カリウム合金を入れた重合管を所定の温度に加熱し、フェニル- β -ナフチルアミンを添加したモノマーを、少量ずつ注射器より加えた。以下の操作は上に述べたのと同様におこなった。

3 結果

3.1 *p*-メチル- α -メチルスチレンの重合

p-メチル- α -メチルスチレンのアニオン重合を *n*-ブチルリチウムまたはナトリウム-カリウム合金を用いて -95~120°C の範囲でおこなった。60°C 以下の反応では溶媒に THF を用いたが、それ以上の温度では THF が反応に関与するおそれがあるので反応はベンゼン中または無溶媒でおこなった。その結果を表 1 に示した。

表 1 *p*-メチル- α -スチレンの重合

モノマー: 1.0 g, 溶媒: 7.0 ml

溶媒	触媒	温度 (°C)	時間 (day)	ポリマーの収率 (%)			軟化 点 ¹⁴⁾ (°C)	$\overline{DP}^{a)}$
				ベンゼン 不溶部	メタノール 不溶部	メタノール 可溶部		
THF	<i>n</i> -BuLi	-95	1	0	88.5	5.8	240	96
"	"	-78	12	0	82.3 ^{b)}	2.2	240	100
"	"	-20	10	0	82.6	16.6	200	23
"	"	0	10	0	82.7	16.3	170	17
"	"	60	20	0	67.3	32.6	180	26
"	Na-K	-78	20	0	99.6	1.7	210	54
"	"	-20	12	0	88.3	21.7	170	21
"	"	0	20	0	78.9	20.9	105	15
"	"	60	10	0	85.7	12.1	85	31
Bz	"	120	10	8.5	47.4 ^{c)}	40.3	55	8.5
-	"	120	10	19.4	53.0	27.1	75	12

a) メタノール不溶部

b) 分析値 C 90.96%, H 9.25%

c) 分析値 C 90.87%, H 9.17%

$C_{10}H_{12}$ としての計算値 C 90.85%, H 9.15%

14) H. Pines, J. A. Vesely, V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 347 (1955).

10) G. H. Coleman, D. Craig, "Organic Syntheses" Coll. Vol. 2, 583 (1950).

11) D. T. Mowry, M. Renoll, W. F. Huber, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1105 (1946).

12) K. Ziegler, A. Colonius, *Ann.*, 479, 135 (1930).

13) H. Gilman, A. H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1515 (1944).

60°C 以下の反応液はすべて赤色ゲル状で、120°C の時は褐色となり、沈殿が析出した。得られたポリマーの収率はメタノール可溶部をも合計すればほぼ 100% であった。一方、反応温度の上昇に従ってメタノール不溶部の収率、その軟化点および数平均重合度は低下した。120°C における反応ではベンゼンに不溶の部分が生成した。またこの場合のメタノール不溶部の数平均重合度は約 12、可溶部のそれは約 5 であった。前者は無色の固体でトルエン、四塩化炭素、*n*-ヘキサンに溶け、アセトンに難溶、メタノールに不溶で、後者は一般の有機溶媒に溶ける粘り液体であった。BF₃・OEt₂ で二塩化メチレン中、-78°C でカチオン重合させて得られたポリマーの大部分はベンゼンに不溶であった。

なお、低温で得られたポリマーと高温で重合させたポリマーでは、その赤外吸収スペクトルに多少の差異が認められたが、特に著しいのは 2960 cm⁻¹ の ν_{as} CH₃ の吸収帯が重合温度が高くなるにしたがって低波数側にシフトしたことであった。120°C で重合させた場合に得られるベンゼン不溶のポリマーとベンゼン可溶(メタノール不溶)の部分は同じ吸収スペクトルを示した。一方、BF₃・OEt₂ で低温でカチオン重合させて得られたポリマーと *n*-ブチリチウムで THF 中、-78°C でアニオン重合によって得られたポリマーの赤外吸収スペクトルはまったく同じであった。

3.2 *p*-メチル- α -メチルスチレンの 120°C における重合

2.7 に述べたようにしてナトリウム-カリウム合金を触媒とし、無溶媒で *p*-メチル- α -メチルスチレンの重合を 120°C でおこなった。その結果を図 1 に示した。ポリマーの全収率は 4 日後にはほぼ 100% に達し、その中のメタノール不溶部の収率は 8 時間後にすでに一定値になったが、その重合度は僅かずつ増加する傾向を示した。

3.3 *p*-メチル- α -メチルスチレン- β , β' -d₅ の重合

上述の *p*-メチル- α -メチルスチレンと同様の方法で -78°C お

図 1 *p*-メチル- α -メチルスチレンの 120°C における重合体の収率とその数平均重合度

○: ベンゼン不溶部 ●: メタノール不溶部
 ◻: メタノール可溶部 ●: 全収率

よび 120°C の温度で重合をおこなった。得られた結果を表 2 に示した。反応の状態および生成ポリマーなど、表 1 の場合とほぼ同じ結果が得られた。120°C で得られたポリマーのメタノール不溶部の平均重合度は約 8 であった。

表 2 *p*-メチル- α -メチルスチレン- β , β' -d₅ の重合

モノマー: 1.0 g, 溶媒: 7.0 ml

溶媒	触媒	温度 (°C)	時間 (day)	ポリマーの収率 (%)			DP ^{a)}
				ベンゼン 不溶部	メタノール 不溶部	メタノール 可溶部	
THF	<i>n</i> -BuLi	-78	3	0	100	0	84
Bz	Na-K	120	10	28.9	33.3 ^{b)}	28.2	7.6
—	—	120	10	32.6	36.7 ^{c)}	27.8	8.3

a) メタノール不溶部
 b) 分析値 C 87.46%, H+D 12.43%
 c) 分析値 C 87.42%, H+D 12.55%
 C₁₀H₇D₅ としての計算値 C 87.52%, H+D 12.48%

3.4 *p*-メチルスチレンの重合

p-メチルスチレンのラジカル重合とアニオン重合の結果を表 3 に示した。ナトリウム-カリウム合金による 90°C での重合においては、生成したポリマーはすべてベンゼンに溶解したが、120°C、160°C と高温になるにしたがってベンゼンに不溶のポリマーが生成した。ポリマーの赤外吸収スペクトルはベンゼン不溶、ベンゼン可溶のいずれの部分も同一で、またラジカル重合体との間にも相違はほとんど認められなかった。アニオン重合体の可溶部とラジカル重合体との NMR スペクトルにも著しい差は認められなかった。

表 3 *p*-メチルスチレンの重合

モノマー: 1.0 g, 溶媒: 7.0 ml, AIBN: 0.05 g

溶媒	触媒	温度 (°C)	時間 (day)	ポリマーの収率 (%)			DP ^{a)}
				ベンゼン 不溶部	メタノール 不溶部	メタノール 可溶部	
EtOH	AIBN	80	1	0	83.5 ^{b)}	6.2	—
—	Na-K	90	7	0	83.0	2.2	32
—	—	120	7	6.1	74.8 ^{c)}	3.2	31
—	—	160	7	31.9	46.0	2.3	29

a) メタノール不溶部
 b) 分析値 C 90.85%, H 8.49%
 c) 分析値 C 90.97%, H 8.42%
 C₉H₁₀ としての計算値 C 91.47%, H 8.53%

3.5 α -メチルスチレンの重合

上記の各モノマーの重合と比較するために α -メチルスチレンのアニオン重合をおこなった。その結果を表 4 に示した。ナトリウム-カリウム合金による -20°C の重合ではメタノールに不溶のポリマーが定量的に得られたが、20°C ではその収率は著しく低下した。さらに 20°C で重合反応をおこなった反応液を 60°C にすると、はじめから 60°C またはそれ以上の温度で重合させた時と同じく、メタノールに不溶のポリマーは得られず、メタノール可溶の低重合体のみが得られた。この生成物の平均重合度はほぼ

表 4 α -メチルスチレンの重合

モノマー: 1.0 g, 溶媒: 7.0 ml

溶媒	触媒	温度 (°C)	時間 (day)	ポリマーの収率 (%)		DP
				メタノール 不溶部	メタノール 可溶部	
THF	<i>n</i> -BuLi	-20	10	100	0	39 ^{a)}
—	—	20	10	15.4	0.1	36 ^{a)}
—	—	60	10	0	27.2	2.5
—	—	{20 60}	{10 ^{b)} 3}	0	51.5	2.3
—	Na-K	60	10	0	98.7	2.3
Bz	—	120	10	0	98.4	2.2
—	—	120	10	0	100	2.5

a) メタノール不溶部 b) 20°C で 10 日反応させた後、60°C で 3 日反応

2であった。

3.6 各重合体の NMR スペクトル

上に得られた代表的なポリマーの NMR スペクトルを図2に示した。いずれのポリマーも τ 値 2.7~3.3 にフェニルプロトンに基づく吸収が存在し、一般に低重合体ではその吸収は三つのピークからなるが、重合温度が高温になるにしたがって、ブロードな一つのピークになった。このフェニルプロトンによる吸収のほか、ラジカル重合で得られたポリ-*p*-メチルスチレンでは τ 値 7.77 に p -CH₃, 8.17 と 8.58 に、それぞれ主鎖中の -CH-, -CH₂- のプロトンによる吸収が認められた。また低温でアニオン触媒で得られたポリ- α -メチルスチレンでは τ 値 8.44 に主鎖中の -CH₂- のプロトン、および τ 値 9.64, 9.84 に α -CH₃ のプロトンの吸収が存在した。これに対し *p*-メチル- α -メチルスチレンのポリマーでは、-78°C の重合体は τ 値 7.6~7.7, 8.3 および 9.4~9.7 に吸収が認められ、その面積強度はほぼ 3:2:3 の比であった。これらはそれぞれ p -CH₃, 主鎖中の -CH₂-, α -CH₃ のプロトンに基づくものと考えられる。また高温の重合体では τ 値 7.6, 8.0 および 8.8 付近に吸収があり、その面積強度はほぼ 3:2:3 であった。0°C の重合体では低温重合体と高温重合体の中間、すなわち両者間の遷移過程を示す NMR スペクトルを与えた。*p*-メチル- α -メチルスチレン- β , β' -*d*₅ では高温重合体も低温重合体もフェニルプロトンによる τ 値 2.9~3.4 の吸収以外には、 τ 値 7.7 付近の吸収しか認められなかった。この二つの吸収の面積強度の比は 4:3 であった。

図2 重合体の NMR スペクトル

- a: Poly- α -MeSt (*n*-BuLi, -20°C),
- b: Poly-*p*-Me- α -MeSt (*n*-BuLi, -78°C)
- c: Poly-*p*-Me- α -MeSt (Na-K, 0°C)
- d: Poly-*p*-Me- α -MeSt (Na-K, 60°C)
- e: Poly-*p*-Me- α -MeSt (Na-K, 120°C)
- f: Poly-*p*-MeSt (AIBN, 80°C)
- g: Poly-*p*-Me- α -MeSt- β , β' -*d*₅ (*n*-BuLi, -78°C)
- h: Poly-*p*-Me- α -MeSt- β , β' -*d*₅ (Na-K, 120°C)

3.7 ポリ-*p*-メチル- α -メチルスチレン- β , β' -*d*₅ の赤外吸収スペクトル

p-メチル- α -メチルスチレン- β , β' -*d*₅ の -78°C および 120°C

図3 重合体の IR スペクトル

- a: Poly-*p*-Me- α -MeSt (*n*-BuLi, -78°C)
- b: Poly-*p*-Me- α -MeSt (Na-K, 120°C)
- c: Poly-*p*-Me- α -MeSt- β , β' -*d*₅ (*n*-BuLi, -78°C)
- d: Poly-*p*-Me- α -MeSt- β , β' -*d*₅ (Na-K, 120°C)

での重合体の四塩化炭素溶液よりつくったフィルムの赤外吸収スペクトルを *p*-メチル- α -メチルスチレンのそれらとともに図3に示した。

重水素化モノマーの低温重合体と高温重合体では 3100~2900 cm⁻¹ 付近の CH 伸縮振動の吸収にかなりの相違がみられ、指紋領域にも、種々の差が認められた。しかし 2225 cm⁻¹ の ν_{as} CD₃, 2115 cm⁻¹ の ν_s CD₃ の吸収は重合温度にかかわらず存在し、その強度にも相違は見られなかった。軽水素モノマーの高温重合体に認められた 2960 cm⁻¹ の ν_{as} CH₃ の吸収は、重水素化モノマーの低温重合体でも同様に存在するのに対し、高温重合体では弱くなって他の吸収がかぶり、ほとんど認めがなくなった。一方、1370 cm⁻¹ の δ_s CH₃ の吸収も高温重合体でも認められたが、その強度は弱くなっていた。

厚さ 0.50 mm の固定セルを用いて重水素化モノマーの重合体について、メタノール不溶部の四塩化炭素溶液を用いてベースライン法によってこの δ_s CH₃ の吸光度を測定し、それから試料中の CH₃ 基の量を求めた。ベースラインを図3に示したような場合の試料溶液の濃度と吸光度との関係を図4に示した。吸光度は Beer の法則を満足し、図4の直線の傾斜から高温重合体中の CH₃ 基の量は低温重合体のその 1/2 となった。

図4 ポリ-*p*-メチル- α -メチルスチレン- β , β' -*d*₅ の吸光度
○: -78°C での重合体 ●: 120°C での重合体

4 考 察

α-メチルスチレンは、室温付近の温度では高重合体に成長することが出来ないが、これは天井温度が低いことによるものであって、アニオン重合においても、その事情は同じである¹⁵⁾。p-メチル-α-メチルスチレンの重合と対比するためにおこなった α-メチルスチレンのアニオン重合でも、このことは明かに認められ、-20°C では定量的に高重合体を与えたこのモノマーが、ただ重合温度を 60°C 以上にしただけで、高重合体はまったく生成せず、2 量体程度の分子量の生成物を与えるに過ぎず、また 20°C では平衡重合の状態を示すことが確かめられた。

p-メチル-α-メチルスチレンはベンゼン核の p-位にメチル基が存在するために、α-メチルスチレンに比べて成長反応における立体障害は大きくこそあってもより小さいということはない。したがってその天井温度は α-メチルスチレンと同等またはそれよりも低いものと想像しても不合理ではなく、60°C 以上の重合温度では当然 C=C 二重結合による通常の付加重合によって高重合体を与えることは不可能なはずである。それにもかかわらず p-メチル-α-メチルスチレンが 120°C という高温で、たとえ重合度はさして高くはないとはいえ重合し、しかもその重合度が時間とともに増大する傾向にあるということは、その反応が通常のビニル重合ではなくて、何らかの他の機構によっていることを意味している。

Pines はその一連のカルバニオンの反応性に関する研究で、トルエンのようにベンゼン核に結合するメチル基がアニオンによって高温では比較的容易にプロトンを放出し、メタル化を受けることを見出している。

これらのことを考慮に入れてこの重合反応を考えると、p-メチル-α-メチルスチレンのアニオン重合で得られるポリマーの構造としては、低温で生成する通常のビニル重合による重合体 I のは

かに高温の反応では立体障害をさけて次の式 (2), (3) の反応の繰返しによるいわゆる水素移動重合によって V の構造のポリマーが生成することが考えられる。

したがって

ただし III はモノマーあるいは II のような成長アニオン自身、さらに IV のようにして安定化したポリマーのいずれでもよく、それらの p-メチル基が反応に関与するものである。

生成ポリマーの赤外吸収スペクトルで、 $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ の吸収帯の重合温度によるシフトが何を意味するかについては現在のところ明らかではないが、この吸収帯をふくめて高温重合体と低温重合体との間で吸収スペクトルが異なるのは、このような重合様式の変化に伴う生成ポリマーの構造の差異に基づくものであらうと想像される。

p-メチル-α-メチルスチレンの重合体の重合温度による構造の差異は NMR スペクトルにおいてより顕著に見出された。低温での重合体は τ 値 7.7 付近の p-メチル基による吸収を除けば、ポリ-α-メチルスチレンのスペクトルによく対応したシグナルを示し、通常のビニル重合体であることが認められる。α-メチル基プロトンのシグナルが通常のメチル基のそれよりも高磁場側にシフトしているのは、互に近接して存在するベンゼン核の影響によるもので、Braun ら¹⁶⁾によりポリ-α-メチルスチレンについてすでに見出されていたところである。一方、p-メチル-α-メチルスチレンの高温での重合体には、このポリ-α-メチルスチレンおよびその誘導体に特有な α-メチル基の位置に吸収は認められず、メチル基プロトンのケミカルシフトとしては通常の τ 値 8.8 付近に吸収を示した。その面積強度もメチル基の 3 個のプロトンとしてよく他の吸収との比が一致した。このことはこの吸収が近傍にむらがるベンゼン核の影響から解放されたものと解釈され、すでに述べたように高温での重合反応が水素移動重合の型式でおこなわれて、V の構造のポリマーが形成されていることを示すものである。

しかしながら NMR スペクトルをさらに詳細に検討した場合、なお、次の疑問が存在することに気がつくであらう。それは τ 値 7.6~7.7 に見出される吸収である。この吸収は低温での重合体ではベンゼン核に結合したメチル基のプロトンに基づくものであるが、この吸収が高温での重合体にも、なお存在するばかりでなく、その面積強度もやはり 3 個のプロトンに相当している。このことはこの吸収がフェニル核に直結するメチン、メチレンの 3 個のプロトンによるものと考えらるならば、V の構造を対応させて矛盾しないが、しかし p-メチル-α-メチルスチレンが α-位のメチル基のプロトンシフトによって次のように重合したものとすれば VI の構造をもったポリマーとして対応させて考えられないこともない。ただこの場合 τ 値 8.8 付近の吸収が 4 個のメチレンプロトンに基づくものとすれば、面積強度から見て測定結果とは一致し

15) H. W. McCormick, *J. Polymer Sci.*, 25, 488 (1957).

16) D. Braun et al., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 68, 959 (1964).

ないという矛盾を生じる。また上述の α -メチル基での水素移動重合が起こり得るものならば、 α -メチルスチレンの高温でのアニオン重合によって VI と同様な主鎖をもつ重合体を得られるはずであるが、せいぜい 2 量体程度の分子量の生成物を与えたのみであることから、 α -メチル基による反応の可能性はきわめて小さいものと考えられる。

これらの事実を考慮に入れると、やはり *p*-メチル- α -メチルスチレンの高温でのアニオン重合体は VI よりは V であると考え方が有力である。この点についてより決定的な支持を与えるのは、*p*-メチル- α -メチルスチレン- β, β' - d_6 の重合の結果である。

式 (6) の V_d, VI_d は、それぞれ前述の V, VI の構造のポリマーに対応するものである。重水素化モノマーの低温重合体の NMR スペクトルの τ 値 7.7 付近の吸収が *p*-メチル基のプロトンに帰属されることは明らかであるが、高温での重合体もほとんどこれと同じ吸収を示し、この τ 値 7.7 の吸収が VI_d の *p*-メチル基によるものか、V_d のベンゼン核に直結するメチレン、メチン基のプロトンの吸収の重なったものであるかという問題については NMR スペクトルでは依然として解答が得られない。しかし V_d の構造となれば CH₃ 基はなくなり、VI_d の場合には CH₃ 基がそのまま残っているはずであるので、この点を明らかにすれば得られたポリマーが V_d と VI_d のいずれであるかが判明する。

重水素化モノマーの重合体では赤外吸収スペクトルにおいて、高温重合体の $\nu_{\text{as}}\text{CD}_3$, $\nu_{\text{s}}\text{CD}_3$ の吸収が低温重合体のそれと同等の強度で存在していること、および $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ と $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ の吸収強度が低温重合体に比べて、高温重合体では弱くなっていることから、高温重合体の構造としては VI_d でなくて V_d であることが支持されるであろう。しかし高温重合体でもなお $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ などの吸収が見られることはポリマー中になお *p*-CH₃ 基が存在することを示している。この 1370 cm⁻¹ の $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ による吸収は純粋にメチル基のみに基づくものであることが知られているが、この吸光度の測定から求めた CH₃ 基の量は低温重合体ではモノマー単位当たり 1 個が存在すると思われるのに対し、高温重合体ではそれが 1/2 に減少していることが判った。高温重合体の平均重合度が約 8 であることから、この CH₃ 基の残存量を考慮すると、この重合反応では次のような経過によってポリマー VII を生じたものと考えられる。