p-置換スチレンの電子受容体による重合

(昭和42年8月2日受理)

旗野 昌弘^{*1}・田村 紀義^{*2}・神原 周^{*3}

種々の p-置換スチレンのイオン化電圧の測定を行なった結果、特に低いイオン化電圧をもつ p-アミノスチレン、p-メトキシスチレンが各種の電子受容体によって重合することを期待して実験し、次の結果をえた。p-アミノスチレンはここに用いたすべての電子受容体によって重合し、p-メトキシスチレンは DDQ, TCNQ によってのみ重合することを見出した。赤外吸収スペクトルの測定によれば、使用した電子受容体の種類によらず生成する重合体の構造はほぼ同一であった。p-アミノスチレン・電子受容体系は可視部吸収スペクトルの変化が大きく、時間の経過とともに電荷移動吸収帯は消失し、Wurster 型イオンの形成することを示唆する吸収帯があらわれる。p-アミノスチレンの電子受容体による重合反応はこの種の Wurster 型イオンを経由して進むものと考えられる。

1 緒 言

最近、N-ビニルカルバゾールが種々の電子受容体によって効果的に重合することが数多くの研究者によって報告され¹⁾、著者らは特に電子スペクトルの変化に注目して N-ビニルカルバゾールの重合反応を研究した²⁾。また、N-ビニルカルバゾールのほかと同様の構造を有する N-ビニルインドール、N-ビニルピロールも電子受容体によって重合することが見出された³⁾。

本研究の第一の目的はこのような電子受容体による重合反応が他の種のビニル化合物においても、行なわれるか否かを検討することである。スチレン、ビニルナフタリン、ビニルアントラセンは実質上電子受容体と電荷移動型錯体を形成するが、重合反応をひきおこさない。また、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、4 または 2-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドンと電子受容体とは一定組成の電荷移動型錯体を沈殿として与えるが、重合反応をひきおこさない。N-ビニルカルバゾールとスチレンは電子受容体により、ほとんど共重合しないことなどを著者らは見出している。

前報⁴⁾でのべたように p-アミノスチレンはスチレンより十分に低いイオン化電圧を有し、Wurster 型イオンを電子受容体と形成しやすい構造をもっている⁵⁾。そこで、p-アミノスチレンに種々の電子受容体を加え、電子スペクトルの変化を追跡するとともに、えられた重合体の構造について検討を加えた。

第二の目的はヨウ素によるメトキシスチレン⁶⁾、ビニルエーテル⁷⁾の重合過程において推測されている電荷移動型錯体と著者らの研究における電荷移動型錯体との相対的比較である。

これらの観点に立って見出された新しい知見を、ここに報告

する。なお、p-アミノスチレンの電子受容体による重合反応における溶媒効果、p-アミノスチレン・N-ビニルカルバゾール系の共重合反応については後報で詳述する。

2 実 験

2.1 試 薬

本研究に用いた試薬の合成法、精製法は前報と同様である。

2.2 重合方法

重合反応は、すべて封管中で行なった。重合管は 2 部分にわかれ、触媒として用いられた電子受容体の溶液と単量体の溶液とを別々に液体窒素で固化させ、いわゆる freeze-thaw 法で各溶液を脱気し、重合管を溶封した後常温まであげて融解した 2 溶液を振って混合し、25°C に保持した重合反応槽内で重合反応を行なった。重合の進行とともに重合体が析出した。反応終了後、重合溶媒として用いたジクロルメタンで別した重合体を十分に洗浄した後、石油エーテルで洗い、乾燥した。

3 結 果

3.1 p-置換スチレンの重合

表 1 および表 2 に p-アミノスチレンおよび p-メトキシスチレンの重合反応の結果をそれぞれ示した。p-アミノスチレンは種々の電子受容体によって効果的に重合する。p-アミノスチレンに電子受容体を加えると、すみやかに着色し、その色調は漸次変化する。ジシアノジクロルベンゾキノン (DDQ) が最も活性の大きい触媒として挙動した。p-クロルアニル (CA) によって重合した重合体の元素分析は次のとおりである。

ただし、えられた生成物の量が不十分なので精度の高い Cl 分析は行なうことができなかった。

元素分析	測定値	C 77.89, H 7.23, N 10.19%
	計算値	C 80.67, H 7.57, N 11.76%

ポリ-p-アミノスチレンの構造から期待される計算値より低い C, H, N の測定値がえられ、この結果は触媒として用いた p-クロルアニルの分子または断片がわずかに付加していることを示唆している。

一方、p-メトキシスチレンは DDQ とテトラシアノキノジメタ

*1 Masahiro HATANO 東北大学非水溶液化学研究所：仙台市片平丁。

*2 Noriyoshi TAMURA 三菱油化株式会社溝の口研究所：川崎市久本鴨居町。

*3 Shu KAMBARA 東京農工大学工学部：東京都小金井市中野。

1) 前報；工化，70，2012 (1967) の文献 3 a)~3 j)。

2) H. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, *Polymer Letters*, 4, 261 (1966)。

3) H. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, *ibid.*, 4, 623 (1966)。

4) 旗野，田村，神原，工化，70，2012 (1967)。

5) 旗野，田村，神原，工化，70，2016 (1967)。

6) S. Okamura et. al., *Makromol. Chem.*, 47, 19 (1961) ; 86, 200 (1965)。

7) D. D. Eley et. al., *Trans. Faraday Soc.*, 45, 425 (1949) ; *ibid.*, 45, 436 (1949) ; *J. Chem. Soc.*, 1952 4167 ; *ibid.*, 1954, 1668, 1672, 1677 ; *ibid.*, 1957, 3700 ; *ibid.*, 1964, 2226, 2231, 2238 ; *ibid.*, 1965, 7405, 7412。

表 1 種々の電子受容体による *p*-アミノスチレンの重合^{*6}

実験 番号	電子受容体 ^{*4} A (mol/l)	<i>p</i> -アミノ スチレン D (mol/l)	[D] [A]	電荷移動 吸収帯 (m μ)	反応 時間 (hr)	生成物 の色調	収率 ^{*5} (%)
1	CA: 9.0×10^{-4}	2.3×10^{-2}	26	620	24	黄緑色	—
2	CA: 4.9 "	1.5×10^{-1}	270	620	90	黄緑色	10
3	DBQ: 3.4×10^{-3}	4.4×10^{-2}	13	548	24	褐色	—
4	BQ: 5.2 "	1.7 "	33	440	24	黄褐色	—
5	TNB: 1.9 "	3.0 "	16	432	24	黄色	—
6	I ₂ : 3.9×10^{-4}	1.0×10^{-1}	260	—	24	黄橙色	5
7	I ₂ : 4.7 "	1.4 "	300	—	90	黄橙色	20
8	—	1.1 "	—	—	90	生成物 無し	0

表 2 種々の電子受容体による *p*-メトキシスチレンの重合^{*6}

実験 番号	電子受容体 ^{*4} A (mol/l)	<i>p</i> -メトキシ スチレン D (mol)	[D] [A]	電荷移動 吸収帯 (m μ)	反応 時間 (hr)	生成物 の色調	収率 ^{*5} (%)
9	DDQ: 1.1×10^{-2}	3.7×10^{-1}	34	660	168	褐色	—
10	TCNQ: 1.2×10^{-2}	7.4×10^{-1}	61	520	168	白色	10
11	I ₂ : 4.7×10^{-4}	1.1×10^{-1}	230	—	168	白色	53
12	—	7.4×10^{-1}	—	—	168	生成物 無し	0

DDQ: 2,3-ジシアノ-5,6-ジクロール-*p*-ベンゾキノ

TCNQ: 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン

CA: *p*-クロルアニルDBQ: 2,5-ジクロール-*p*-ベンゾキノBQ: *p*-ベンゾキノ

TNB: 1,3,5-トリニトロベンゼン

ン (TCNQ) によって重合した。DDQ によって重合したポリ-*p*-メトキシスチレンの元素分析値は次のとおりである。

元素分析

測定値 C 77.27, H 7.34, N 0.88, Cl 1.66, O 12.85%

計算値 C 80.26, H 7.96, O 11.78%

この元素分析結果からこの重合体の組成を推定した。N 分析によれば DDQ 1 分子当り *p*-メトキシスチレン単位は 24 であり、Cl 分析によれば DDQ 1 分子当り *p*-メトキシスチレン単位は 32 であり、また vapour pressure osmometer による分子量の測定

図 1 *p*-アミノスチレン・電子受容体系反応生成物の赤外吸収スペクトル

(A) 電子受容体: *p*-クロルアニル (C) 電子受容体: I₂
(B) 電子受容体: ジクロール-*p*-ベンゾキノ

結果は 3800 で、この値は重合度約 28 に相当する。

3.2 生成重合体の赤外吸収スペクトル

生成重合体の赤外吸収スペクトルを図 1 および 2 に示す。いずれも KBr 錠剤法で測定した。

図 2 *p*-メトキシスチレン・電子受容体系反応生成物の赤外吸収スペクトル

(A) 電子受容体: ジシアノジクロールベンゾキノ
(B) 電子受容体: テトラシアノキノジメタン
(C) 電子受容体: I₂

4 考 察

4.1 生成物の構造

p-アミノスチレンに種々の電子受容体を加えてえられた生成物の赤外吸収スペクトルは、それぞれがいに同一のスペクトルを与えている(図 1 および 2)。また、生成物には単量体にみられるビニル基の吸収、1000 cm⁻¹, 900 cm⁻¹ 付近にみられる吸収が、ほとんどみられない。一方、電子受容体に存在するカルボニル基 (1700 cm⁻¹ 付近)、ニトロ基 (1300~1500 cm⁻¹)、シアノ基 (2250 cm⁻¹) による吸収は生成物の赤外吸収スペクトルにはほとんどみられない。故に、ここにえた生成物は *p*-アミノスチレンの重合体であり、その中には電子受容体およびその成分を赤外吸収スペクトル分析では検出できる程度には含まないことを確認した。

また、ここにえられた生成物とヨウ素によってえた *p*-アミノスチレンの重合体の赤外吸収スペクトルとがいに一致している。同様のことが *p*-メトキシスチレンの場合においても確認された。

4.2 *p*-置換スチレン・電子受容体系の電子スペクトルの変化
前報⁴⁾において *p*-置換スチレン・電子受容体系の電子スペクトルについて考察を加え、電荷移動エネルギー $h\nu_{CT}$ からそれぞれ *p*-置換スチレンのイオン電圧 I_p が求められた。

この際に *p*-アミノスチレンを電子供与体とする場合は図 3 および 4 のようにいちじるしく電子スペクトルが変化した^{*7}。すな

*7 外見的には混合直後、反応系は濃青色となり次第に青色は消え黄褐色ないし褐色となる。青色がきえてしばらく後、重合体の析出がはじまる。青色に近い発色はおそらく電荷移動吸収帯に関係し、褐色はその後展開する 420 m μ の吸収に関係するものと考えられる。

*4 電子受容体の略号は表 2 の脚注参照。

*5 収率記載のないものは極少量実験で生成物の収率の値の精度が低いので記載しなかった。いずれも 10~20% 前後である。

*6 使用溶媒: CH₂Cl₂。

図3 p-アミノスチレン・p-クロロアニル系の電子スペクトル変化
溶媒: CH₂Cl₂ 温度: 25.5±0.5°C

図4 p-アミノスチレン・I₂系の電子スペクトル変化
溶媒: CH₂Cl₂ 温度: 25.5±0.5°C

わち、p-クロロアニル・p-アミノスチレン系では 620 mμ に電荷移動吸収帯があらわれ、ジクロロベンゾキノン・p-アミノスチレン系では 548 mμ に電荷移動吸収帯があらわれ、次第に 420 mμ の吸収帯の吸収強度が増大する。

Foster⁸⁾ によればジシアノジクロロベンゾキノン (DDQ), p-クロロアニル (CA), ジクロロベンゾキノン (DBQ) のそれぞれのアニオン・ラジカルはそれぞれ 400, 450, 444 mμ に吸収帯がある。一方, N,N-ジメチルアニリン⁹⁾, p-フェニレンジアミン¹⁰⁾ のそれぞれのカチオン・ラジカルは, それぞれ 460 mμ, 400 mμ に吸収帯がある。

これらの事実から, p-アミノスチレン・電子受容体系にみられる 420 mμ 付近の吸収は p-アミノスチレンのカチオン・ラジカルの吸収と考えられる。なぜならば, 420 mμ 付近の吸収は電子受容体の種類によってほとんどシフトせず, しかもアニオン・ラジカルによる吸収としては低波長と考えられるからである^{*8}。

同様の現象が I₂ を電子受容体とする場合にもみられる。

前報⁴⁾ にも述べたように p-置換スチレン・I₂ 系では明確な電荷移動吸収帯は観測されず, 単にショルダーとして観測された。したがって, おおよその波長を示すと次のようである。

8) R. Foster, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 860 (1962); 59, 269 (1963).

9) J. W. Eastman et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1339 (1962).

10) L. Michaelis et. al., *ibid.*, 61, 1981 (1939).

*8 一般にカチオン・ラジカルにくらべてアニオンラジカルの吸収では吸光係数ははるかに小さい。

p-アミノスチレン・I₂ 系 380 mμ 溶媒: CH₂Cl₂

p-メトキシスチレン・I₂ 系 370 mμ 温度: 25.5±0.5°C

p-メチルスチレン・I₂ 系 350 mμ

p-クロルスチレン・I₂ 系 320 mμ

スチレン・I₂ 系 320 mμ

p-アミノスチレンに I₂ を加えると 380 mμ 付近に電荷移動吸収帯とみられる吸収帯があらわれ, 時間の経過とともにこの吸収は不明瞭となり, 新たに 420 mμ 付近に幅広い吸収帯があらわれる。

岡村ら¹¹⁾ の認めている電荷移動型吸収帯は前報⁴⁾ でのべたように, むしろカルボニウム・イオンによるものと考えられ, このことは長倉ら¹²⁾ の考えとも対応する。

したがって, これらの実験結果は p-アミノスチレンなどの電子受容体による重合反応は, 電荷移動型錯体の形成を経由して生成する Wurster 型イオンによって開始されることを暗示しているものと考えられる。

4.3 フロンティア電子密度^{*9}

前報において単純 HMO 法を用いてフロンティア電子密度を求めた。この結果からこれら p-置換スチレンでは, フェニル基に対してβ位にあるビニル基の炭素原子 (C₉) にフロンティア電子密度が最大であることがわかる。そこで, 最高被占準位の電子はこのβ位の炭素原子に集中しているので, 電子受容体が接近すると電荷移動相互作用によってビニル基のπ-電子結合は分極するものと考えられる。そして, 式 (3) のような Wurster 型イオンを形成し, これを経由して重合反応が進行するものと期待される。この点に関して今後の検討が必要である。

4.4 p-アミノスチレン・電子受容体系の反応機構

電子受容体が N-ビニル化合物に反応すると電荷移動型錯体を経由して, 式 (1) のように Wurster 型イオンを形成するものと考えられている。

N-ビニルカルバゾール, N-ビニルインドール, N-ビニルピロールはこの種の機構によって Wurster 型イオンを形成し, 開始反応をひきおこす。このような場合, 式 (2) のように存在すると思われる >N[⊕]-ラジカルは多核芳香族環のπ-電子系と共役するので安定化するものと期待される。このN原子に存在する孤立電子対の電子軌道と多核芳香族環のπ電子軌道とが, 同一の方向に向いていることがこの種の電荷移動重合が可能な単量体の必要条件である。したがって, 4-ビニルピリジンではピリジン環のN原子の孤立電子対の電子軌道は芳香族環, すなわちピリジン環と同一平面上にあるので, 4-ビニルピリジンは電子受容体と安定な錯体を形成し, 重合反応をひきおこさない¹³⁾。

p-アミノスチレンにおいてはベンゼン環に接するアミノ基とビニル基はベンゼン環の対称軸に存在すると考えられ, しかも, ア

*9 前報⁵⁾ 表4参照。

11) S. Okamura et. al., *Makromol. Chem.*, 47, 19 (1961).

12) S. Nagakura et. al., *Tetrahedron*, 21, 2441 (1965).

13) 利根川, 野守, 篠野, 神原, 高分子学会第16年会講演 (1967年)。

ミノ基の窒素原子とビニル基の炭素原子に電子密度が集中し、式(3)のような Wurster 型イオンを形成しやすい。この Wurster 型イオン式(3)をへて、フェニル基に対して α 位の炭素原子にカルボニウム・イオンが生成し、 p -アミノスチレンの重合反応が進行するものと考えられる。式(3)の Wurster 型イオンでも窒素原子の対電子は上にのべた理由からフェニル核の π 電子軌道と共役する。

かかる電荷移動重合では、単量体のイオン化電圧が低いことは必要条件であるけれども、十分条件ではない。たとえば、ビニル

アントラセン、ビニルナフタリンは十分に低いイオン化電圧を有するけれども、電子受容体によって重合反応をひきおこさない。第四アンモニウム・イオン、オキソニウム・イオンとなりうる窒素原子、酸素原子の $2p\pi$ 軌道がこれらの基と接する芳香族核の π 電子軌道と共役することがもう一つの必要条件といえよう。

p -アミノスチレンが N -ビニルカルバゾールと p -クロロアニルを触媒として、効率よく共重合すること、 p -アミノスチレンがトルエン、ジクロロメタン中よりもアセトニトリル中でより速やかに p -クロロアニルによって重合することも、上にのべた機構で p -アミノスチレンの重合反応が進行していることを示唆するものである。

四塩化炭素の存在下液体亜硫酸とピリジンの電荷移動型錯合体 によって開始されたメタクリル酸メチルの重合^{*1}

(昭 昭 42 年 8 月 2 日 受 理)

松 田 実・平 山 健^{*2}

四塩化炭素が存在すると液体亜硫酸とピリジンの電荷移動型錯合体はメタクリル酸メチルのラジカル重合を開始することが見出された。電荷移動型錯合体のモル比を電子スペクトルを使い連続変化法でもとめたところ、液体亜硫酸とピリジンの比は2:1であった。全重合反応速度は錯合体濃度の平方根に、またモノマー濃度の1.5乗に比例した。四塩化炭素濃度の低いところでは全速度は四塩化炭素濃度の増加とともに急激に増加するが、四塩化炭素濃度が大きいところでは、全速度は四塩化炭素濃度に無関係になる。種々の重合条件下でえられた $k_p/k_t^{1/2}$ の値は文献値に一致した。全反応の活性化エネルギー(E)は8.2 kcal/mol であり、開始反応の活性化エネルギーは $k_p/k_t^{1/2}$ の値と E より 9.7 kcal/mol と与えられた。動力学的な考察から重合の開始の機構は液体亜硫酸とピリジンの電荷移動型錯合体とモノマーとからなる会合錯合体が四塩化炭素を還元し、モノマーラジカルができると推論した。

1 緒 言

液体亜硫酸が電子受容体として働き、アミン、エーテル、芳香族炭化水素、それにある種のオレフィンのような電子供与体と電荷移動型錯合体をつくることはよく知られている¹⁻³⁾。液体亜硫酸は、ピリジンおよびその誘導体とも電荷移動型錯合体をつくるが⁴⁻⁷⁾、ピリジンと液体亜硫酸の錯合体が有機ハロゲン化合物の存在下でビニル系モノマーのラジカル重合を開始させることについてはその概要をすでに報告⁸⁾した。四塩化炭素、クロロホルム、

ブromoホルムなどの有機ハロゲン化合物が重合の開始に関与することは N -ビニルカルバゾールの重合でも見い出されている⁹⁻¹¹⁾。

若干のビニル系モノマーも液体亜硫酸と電荷移動型錯合体をつくるが^{12,13)}、これらの錯合体を含む系のラジカル開始剤存在下の重合はポリスルホンをつくる¹²⁻¹⁴⁾。一方、アクリロニトリル¹⁵⁾やメタクリル酸メチル¹⁶⁾のラジカル重合はポリスルホンを与えずに各々のホモポリマーを与えるが、これらのモノマーは液体亜硫酸と相互作用をもたないことが見い出されている¹⁶⁾。

四塩化炭素の存在下で液体亜硫酸と、ピリジンの電荷移動型錯合体によって開始されたメタクリル酸メチルの重合の結果についてここで報告する。

*1 この報文を「電荷移動型錯合体によって開始された重合反応(第1報)」とする。

*2 Minoru MATSUDA, Takeshi HIRAYAMA 東北大学非水溶液化学研究所：仙台市片平丁。

1) D. Booth, F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1293 (1959).

2) L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4169 (1951).

3) P. A. D. Maine, *J. Chem. Phys.*, 26, 1036, 1042, 1049 (1957).

4) A. Tramer, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, Cl. III. 5, 501, 509 (1957).

5) K. R. Hoffman, C. A. Vanderwerf, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 997 (1946).

6) T. Hata, S. Kimumaki, *Nature*, 203, 1378 (1964).

7) 松田, 大井, 未発表。

8) 松田, 石下, 平山, *J. Polymer Sci.*, B 4, 815 (1966).

9) L. P. Ellinger, *Polymer*, 5, 559 (1964).

10) J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, *J. Polymer Sci.*, B, 2, 685 (1964).

11) H. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, *ibid.*, B, 4, 261 (1966).

12) W. G. Barb, *Proc. Roy. Soc.*, A 212, 66, 177 (1952); *J. Polymer Sci.*, 10, 49 (1953).

13) 戸倉, 松田, 工化, 64, 501 (1961).

14) 戸倉, 松田, 小川, *J. Polymer Sci.*, A 1, 2965 (1963).

15) 戸倉, 松田, 矢崎, *Makromol. Chem.*, 42, 108 (1960).

16) 松田, 飯野, 戸倉, *ibid.*, 65, 232 (1963).