表 6 アニリン→R 酸系染料の 6-ナイロン布上の染色堅牢度

置 換 基 ^{a)}	6-ナイロン染色布の堅牢度				
	耐 光	洗 濯	汗	摩 擦	
H	3-4	4R 5 5	3-4R 1-2 2-3	5	
2-CH ₃	3	4 5 5	4R 1-2 2	5	
3-CH ₃	3-4	3-4R 5 5	3R 2 2-3	5	
4-CH ₃	2	3R 4-5 5	2-3R 1-2 2	5	
2,6-(CH ₃) ₂	2	3-4 5 4-5	4 2 2-3	5	
3,6-(CH ₃) ₂	3	3-4 5 5	4RD 1-2 2	5	
2,4,6-(CH ₃) ₃	1	3-4R 5 4-5	3-4RD 2 2	5	

a) ベンゼン核における置換基

またアゾ染料の退色の初期段階がナイロン上で -N=N- なるアゾ基上への酸素原子の付加反応であれば¹²⁾, 窒素原子上の電子密度によって耐光堅牢性は決まる¹¹⁾。

12) E. Atherton, *J. Soc. Dyers Colourists*, 68, 64 (1952).

表 7 アニリン→R 酸系染料の水酸基の解離定数

置 換 基 ^{a)}	pK_a			解 離 熱 (ΔH kcal/mol)
H	10.6 ₆ (29.2°C)	10.2 ₇ (36.0°C)	10.1 ₃ (43.0°C)	18
2-CH ₃	11.2 ₆ (25.2°C)	11.3 ₁ (35.0°C)	10.7 ₆ (43.5°C)	14
3-CH ₃	10.6 ₈ (25.0°C)	10.7 ₉ (35.0°C)	10.5 ₂ (43.0°C)	2
4-CH ₃	10.5 ₉ (23.5°C)	10.6 ₆ (36.0°C)	10.1 ₂ (43.0°C)	9
2,6-(CH ₃) ₂	11.3 ₂ (25.2°C)	11.0 ₉ (36.0°C)	10.7 ₈ (42.0°C)	14

a) ベンゼン核における置換基

本研究に用いたと同種の酸性染料を用い水溶液中からその還元波を測定し半波電位の測定を行なった¹³⁾結果によれば, 2,6-ジメチルでは共平面性の阻害によって共役系の電子の非局在化が妨げられて, 結果的にアゾ窒素原子上の電子密度が増大し半波電位は負側にシフトする。すなわちこの場合の共平面性の阻害は酸化退色を起こしやすく, 実験結果と一致する。

終りに染料中間体の提供を受け, 染色堅牢度試験を引き受けて頂いた日本化薬株式会社に厚く謝意を表する。

13) T. Iijima, *Review of Polarography*, 14, 317 (1967).メタクリルアセトンおよびその銅(II)キレーートのラジカル重合における役割^{*1, *2}

(昭和 43 年 7 月 8 日 受理)

大 津 隆 行・三 崎 敏 一^{*3}

重合能を有する β -ジケトン銅(II)キレーートのラジカル重合性ならびに重合開始作用を検討するために, メタクリルアセトン(MAA)およびその銅キレート $[(\text{MAA})_2\text{Cu}]$ の合成と重合について研究した。MAA は容易にラジカル重合を行ない, スチレンとの共重合結果から $Q=5.35$, $e=0.44$ と求められた。

$(\text{MAA})_2\text{Cu}$ はスチレン, メタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルの重合開始剤としては作用せず, むしろ重合抑制剤として働き, またモノマーとして重合も共重合も行なわなかった。このことは MAA の飽和化合物であるイソブチルアセトンの銅(II)キレートが開始剤として有効であったので, $(\text{MAA})_2\text{Cu}$ 中の二重結合が重合抑制作用に関与しているためと推定された。

MAA のホモポリマーおよびスチレンとのコポリマーの銅(II)キレートはメタクリル酸メチルの重合開始活性を示した。

1 緒 言

前報^{1,2)}で各種金属アセチルアセトナートおよび銅(II)アセト酢酸エチルのラジカル重合開始作用について報告した。一般にこのようなキレート開始剤はそのもの自体では簡単にキレーートの金属-酸素結合のホモリシスでラジカルを生成する反応は起こらないが, ある種の金属キレートではモノマーの存在下において, 比較的容易にラジカル分解を起こして, ビニル重合を開始することができる³⁾。このような種々の β -ジケトン金属キレーートのラジカル重合開始については Kastning ら⁴⁾, Bamford ら⁵⁾

によってもくわしい研究が行なわれている。

一方, ある種のアセチルアセトン金属キレーートのキレート環は芳香性を有し, かなりの共鳴エネルギーを有することが知られている⁶⁾。このようなキレート環に共役した二重結合を有するビニルモノマーを合成し, その二重結合の反応性を求めることから, キレート環による共鳴安定化の程度を予測できるのではないかと考えられる。

以上のような目的でメタクリルアセトン銅(II)キレーートの合成を行ない, 重合開始剤ならびにモノマーとしての挙動を研究した。

しかし, 得られた結果は予測に反し, このキレートは重合開始活性にとぼしく, むしろ抑制作用を示した。このような点を明らかにするため, メタクリルアセトンの飽和化合物であるイソブチルアセトンの銅(II)キレートを合成し, 重合開始活性を比較した。

またメタクリルアセトンのラジカル重合性およびスチレンとの

*1 本研究を「金属を含む開始剤系 (第 14 報)」とする。

*2 前報は青木, 白藤, 楠木, 大津, *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中。

*3 Takayuki OTSU, Toshikazu MISAKI 大阪市立大学工学部応用化学科: 大阪市住吉区杉本町。

1) 大津, 南井, 西川, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, A2, 902 (1968),

2) 大津, 西川, 青木, 工化, 71, 1067 (1968)。

3) E.-G. Kastning, H. Naarmann, H. Reis, CH. Berding, *Angew. Chem.*, 77, 313 (1965)。4) C. H. Bamford, D. J. Lind, *Chem. & Ind.*, 1965, 1627。

5) 上原, 西, 田村, 村田, 松村, 栗花落, 片岡, 工化, 69, 591, 2027 (1966); 70, 191, 750, 755, 1564, 1945 (1967)。

6) J. P. Collman, *Angew. Chem.*, 77, 154 (1965)。

共重合性、ならびに生成ポリマーの銅(II)キレート合成し、その重合開始活性についても検討したので、その結果を報告する。

2 実 験

2.1 メタクリルアセトン (MAA) および $(\text{MAA})_2\text{Cu}$ の合成
Smets ら^{7,8)}の方法にしたがって、メタクリル酸メチルとアセトンのナトリウムメトキッドによる縮合反応により合成した。反応生成物はエーテルで抽出し、エーテルを留去後、すみやかに減圧蒸留を行なった。ついで、留分を等量のエタノールで希釈し、過剰の $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ の水溶液を用いてキレート化した。ついでこの沈殿をろ別し、水で十分洗浄後、エタノールより再結晶した。緑色針状結晶：mp 164.2~164.8°C。

元素分析値 C 53.90%, H 5.80%, Cu 20.52%

$\text{CuC}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ としての計算値

C 53.58%, H 5.78%, Cu 20.25%

赤外吸収スペクトルは図1に示す。

図1 MAA の赤外吸収スペクトル

A: MAA (液膜), B: $(\text{MAA})_2\text{Cu}$ (KBr 錠剤),
C: ポリ $(\text{MAA})_2\text{Cu}$ (KBr 錠剤)

純粋の MAA は銅キレートを 6N 硫酸水溶液で酸分解することにより得た。無色刺激性液体：bp 53.0~53.5°C/7 mmHg, n_D^{25} 1.5091 (文献値⁹⁾ 1.4506, d_{20}^{20} 0.9927 (文献値⁹⁾ d_4^{25} 1.001)。

元素分析値 C 66.85%, H 8.09%

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ としての計算値

C 66.64%, H 7.99%

赤外吸収スペクトルおよび NMR スペクトルを図1および図2に示す。図2において、 $\tau=5.20$ のエノール型水素による吸収と、 $\tau=6.62$ のケト型メチレン水素による吸収の強度比から約 95% エノール化していることが認められた。

2.2 イソブチリルアセトン (IBA) および $(\text{IBA})_2\text{Cu}$ の合成
IBA は酢酸エチルとメチルイソプロピルケトンのナトリウムエトキッドによる縮合反応により、MAA と同様に合成した。無色液体：bp 50~51°C/10 mmHg, n_D^{20} 1.4586。

元素分析値 C 65.68%, H 9.50%

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ としての計算値

C 65.60%, H 9.44%

図2 MAA の NMR スペクトル (60 Mc)

A: 7 τ だけ低磁場で測定, B: 4~6 τ のピークの拡大図, C: 8~9 τ のピークの拡大図 (10 τ のピークは外部基準 (TMS) による)

IBA のキレート化は IBA を等量のエタノールで希釈し、酢酸銅(II)の飽和水溶液と混ぜ合わせるにより行なった。生じた沈殿をろ別し、多量の水で十分洗った後、メタノールより再結晶した。淡青色針状結晶：mp 169.5~170.0°C (文献値⁹⁾ 171°C)。

2.3 その他の試薬

開始剤アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はエタノールで再結晶して使用した。モノマーおよび溶媒などはすべて常法通り精製して用いた。

2.4 重合方法

重合および共重合は封管法で常法に従って窒素置換を行なった後、減圧下で溶封し、これを遮光下、所定温度の恒温槽中で振りまぜながら行なった。生成ポリマーは大量のメタノールで沈殿させ、分離した。ただし光重合は 30°C で、超高圧水銀灯を照射しながら行なった。

2.5 ポリマーの組成分析ならびに極限粘度

生成ポリマーの分析は C, H 分析および赤外吸収スペクトルより行なった。極限粘度はポリマーのベンゼン希薄溶液の粘度をウベローデ型粘度計を用いて 30°C で測定した。また、融点は微量融点測定器を用いて測定した。MAA とスチレンの共重合体の組成は炭素 % より決定し、モノマー反応性比は Fineman-Ross 法¹⁰⁾により求めた。

2.6 ポリマーのキレート化

MAA のポリマーおよびスチレンとの共重合体の銅(II)キレート化はポリマーのジオキサン溶液に酢酸銅の飽和水溶液を加え十分かきまぜながら行なった。沈殿したポリマーキレートをガラスフィルターでろ過し、水で十分洗浄し、乾燥した。

MAA ポリマーの銅(II)キレートは緑色粉末で銅の分析値は 20.41%(完全キレート化物 $[\text{CuC}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4]$ としての計算値は 20.25%) であった。赤外吸収スペクトルを図1に示す。MAA とスチレンの共重合体 ($[\text{MAA}] = 64.5 \text{ mol}\%$) の銅(II)キレートは淡青緑色粉末で銅の分析値は 7.41% であった。これは共重合体中の MAA 単位の 49% がキレート化したことを示す。

7) Ph. Teyssié, G. Smets, *Makromol. Chem.*, 26, 245 (1958).

8) A. R. Despić, Dj. Kosanović, *Makromol. Chem.*, 29, 151 (1959).

9) M. Conrad, R. Gast, *Ber.*, 31, 1342 (1898).

10) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, 5, 259 (1950).

3 結果と考察

3.1 (MAA)₂Cu の重合開始作用

表1に (MAA)₂Cu および (IBA)₂Cu を開始剤に用いて、ビニルモノマーの重合を行なった結果を示す。

表1 (MAA)₂Cu および (IBA)₂Cu の重合開始作用

モノマー	銅(II) キレート (mol/l)	温度 (°C)	時間 (hr)	重合率(%)		
				(MAA) ₂ -Cu	(IBA) ₂ -Cu	ブランク ^{a)}
スチレン ^{b)}	0.10	60	16	0.1	7.5	1.4
〃	0.10	100	5	0.3	28.8	12.5
メタクリル酸メチ ル ^{b)}	0.10	60	16	~0	15.4	0.5
〃	0.10	100	10	~0	~100	3.1
アクリロニトリル ^{c)}	0.10	60	24	0.3	74.7	0.2
〃	0.10	100	10	12.5 ^{d)}	97.3	0.6

a) [銅キレート]=0

b) モノマー (5ml) の塊状重合

c) アクリロニトリル (5ml) をトルエン (4ml) 中で重合。

d) 8時間重合。

この表より (MAA)₂Cu は 100°C でのアクリロニトリルの重合の場合を除いて、熱重合開始活性をほとんど示さないことがわかる。ところが (IBA)₂Cu はいずれの場合にもかなり高い活性を示した。同様に光重合 (30°C) においても、(MAA)₂Cu はまったく重合を誘起しなかった。このような相違は (MAA)₂Cu に含まれる二重結合に原因していると思われる。

そこで、このような (MAA)₂Cu の抑制作用を、AIBN をラジカル開始剤としてスチレン (St) およびメタクリル酸メチル (MMA) の重合について検討した。その結果を図3に示す。

図3 スチレンおよびメタクリル酸メチルのラジカル重合 (60°C) におよぼす (MAA)₂Cu および (IBA)₂Cu の影響

St: [AIBN]=2.0×10⁻² mol/l, 10 hr 重合

MMA: [AIBN]=5.0×10⁻³ mol/l, 2 hr 重合

▲: (MAA)₂Cu-St, ●: (IBA)₂Cu-St, △: (MAA)₂Cu-MMA, ○: (IBA)₂Cu-MMA

図3より (MAA)₂Cu は St および MMA の塊状ラジカル重合において抑制作用を示すことがわかるが、一方 (IBA)₂Cu はこの条件下では抑制作用を示さない。このことより (MAA)₂Cu の抑制作用は生長ラジカルとの反応によっておこるものと思われる。

3.2 (MAA)₂Cu モノマーの重合性

(MAA)₂Cu は反応性のビニル基を有するので、その単独重合を試みた。すなわち (MAA)₂Cu 1.0 g と AIBN 25 mg のベンゼン (6 ml) 溶液を封管中で 60°C, 60 時間振りまぜた。この条件ではまったくポリマーは得られなかった。また、AIBN 濃度をふやして重合を行なったがポリマーは得られなかった。したがって、1 でのべたような (MAA)₂Cu のモノマーとしての反応性を

求めることはできなかった。

3.3 MAA とスチレンの共重合

(MAA)₂Cu はまったく重合開始作用ならびに重合性を示さないのに、その飽和化合物である (IBA)₂Cu はすぐれた開始活性を示した。このちがいは (MAA)₂Cu に含まれる二重結合に原因すると思われるので、MAA の重合を試みた。MAA は AIBN の存在下に容易に重合する。たとえば AIBN 5×10⁻³ mol/l を用いて得られたポリマー ([η]=0.1 dl/g) は赤外吸収スペクトルより二重結合の吸収のみが消失し、そのポリマーの元素分析値 (C 66.55%, H 8.07%) は MAA としての計算値 (C 66.64%, H 7.99%) と一致した。

AIBN を開始剤とした MAA とスチレンの共重合結果を表2に示す。

表2 MAA (M₁) とスチレン (M₂) の共重合 (50 vol% ベンゼン中, 60°C): [AIBN]=5.0×10⁻³ mol/l

モノマー中の M ₁ (モル分率)	時間 (hr)	重合率 (%)	生成共重合体			
			C%	M ₁ (モル分率)	mp (°C)	[η]
0.783	1.5	1.38	68.29	0.923	167~172	0.11
0.575	1.5	1.44	70.17	0.838	167~172	0.13
0.474	1.5	1.51	71.71	0.770	166~174	0.16
0.375	1.5	1.55	72.65	0.729	168~176	0.18
0.279	1.5	1.60	74.77	0.640	159~168	0.21
0.184	1.5	1.66	76.79	0.557	160~170	0.24

表2より MAA はスチレンとのラジカル重合性は大であり、仕込みモノマー中のスチレンのモル分率が大きくなるほど重合速度および粘度がわずかに増大した。また生成共重合体の極限粘度は比較的小さく、融点は 160~175°C の範囲であった。表2の結果より共重合組成曲線を描くと図4のように得られた。また Fineman-Ross 法によるプロットを図5に示す。

図5より $r_1=3.10$, $r_2=0.07$ と得られた。さらにこの値を用い、スチレンの $Q_2=1.0$, $e_2=-0.8$ として MAA の Q , e 値を計算すると、 $Q_1=5.35$, $e_1=0.44$ (MAA) と得られた。 Q 値はメタクリル酸エステル¹¹⁾よりもかなり大きな値であり、二重結合の反応性の高いことが注目される。これは MAA が 95% エノール化していることと関係があると思える。すなわち、エノール化すると置換ブタジエン構造と考えられ、大きな Q 値をもつこ

図4 MAA (M₁) とスチレン (M₂) のラジカル共重合組成曲線

曲線は $r_1=3.10$, $r_2=0.07$ としての計算曲線

11) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polymer Sci., C*, 16, 2121 (1967).

図 5 Fineman-Ross 法による r_1 , r_2 の決定

とが期待される¹²⁾。

3.4 ポリ-MAA-銅(II)キレートによる重合

MAA ポリマーおよびスチレンとのコポリマーをキレート化し、このものの重合開始作用を調べた結果を表3に示す。なお同表には比較のために $(\text{MAA})_2\text{Cu}$ および $(\text{IBA})_2\text{Cu}$ の結果も示した。

表 3 ポリマーキレートの重合開始活性 (80°C)

銅(II)キレート (mol/l)	溶媒 ^{a)}	時間 (hr)	MMA の重合率 (%)
ポリ $(\text{MAA})_2\text{Cu}$	1×10^{-2}	なし	10
"	1×10^{-2}	クロロホルム	24
コポリ $(\text{MAA})_2\text{Cu}^b)$	3.7×10^{-3}	なし	10
"	3.8×10^{-3}	クロロホルム	24
$(\text{MAA})_2\text{Cu}$	1×10^{-2}	なし	10
"	1×10^{-2}	クロロホルム	24
$(\text{IBA})_2\text{Cu}$	1×10^{-2}	なし	10
"	1×10^{-2}	クロロホルム	24
ブランク	0	なし	10
"	0	クロロホルム	24

a) クロロホルムは 50 vol% 添加

b) $[\text{MAA}] = 64.5 \text{ mol\%}$ よりなるスチレンとのコポリマーのキレート ($\text{Cu} = 7.9\%$)。

いずれのポリマーキレートも MMA の塊状重合においてはほとんど活性を示していないが、膨潤性溶媒であるクロロホルム中ではかなりの活性を示した。この活性の順序は $(\text{IBA})_2\text{Cu} > \text{ポリ}(\text{MAA})_2\text{Cu} > (\text{MAA})_2\text{Cu}$ であった。したがって二重結合を有し

ない MAA ポリマーあるいはコポリマーのキレートはかなり活性を示すことがわかる。

3.5 開始機構

$(\text{IBA})_2\text{Cu}$ の開始作用は、前報でのベタアセチルアセトナート¹⁾およびアセト酢酸エチル銅(II)キレート²⁾の場合と同様に、キレートにモノマーが配位したのち、ホモリシスを起こして、開始ラジカルを生成すると考えられる。ただし、Mはモノマーを示す。

また、このものが重合抑制効果を示さないことから、Bamfordら¹³⁾が指摘しているような3位への生長ラジカルの付加による禁止作用は無視できると思われる。

ポリメタクリルアセトン銅(II)キレートの場合にも、 $(\text{IBA})_2\text{Cu}$ と同様の機構で開始が起こると考えられる。ただし、この場合にはグラフトポリマーが生成することが期待されるが、この点は後報でのべる。また、このポリマーキレートはモデル化合物である $(\text{IBA})_2\text{Cu}$ より重合開始活性に乏しいが、このちがいをポリマー効果によるかどうか断定することは困難である。それはポリマーキレートをを用いた場合に重合が不均一系で進むためである。

$(\text{MAA})_2\text{Cu}$ の場合には生成ラジカルの安定性という点からは $(\text{IBA})_2\text{Cu}$ よりも容易に、銅-酸素結合のホモリシスが起こることが期待されるが、結果的にはまったく重合開始作用を示さず、むしろ著しい重合抑制作用を示した。これに対する一つの説明は生成ラジカルが安定なためにモノマーの開始に働かなかったためと考えられる。もう一つの可能性は MAA モノマーの Q 値から $(\text{MAA})_2\text{Cu}$ の二重結合も高反応性であることが予測されるので、生長ラジカルと反応して安定なラジカルを生成するためと考えられる。この点に関しては目下研究中である。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会講演)

12) L. J. Young, "Polymer Handbook", ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, Interscience Pub. Inc., New York (1966) p. II-341 参照。

13) C. H. Bamford, D. J. Lind, *Proc. Roy. Soc., A*, 302, 145 (1968)。