エーテル類共存下におけるビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタンの光分解とビニル重合

(昭和 43 年 9 月 16 日 受理)

野崎 一^{*1}・酒井 千年^{*2}・高谷 秀正^{*2}・野依 良治^{*2}

ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン (7) の光分解により生じるカルベン (6) はオキセタン, 3,3-ビス(クロルメチル)オキセタン, テトラヒドロフランなどと反応し, 環拡大生成物を与える。

フェニルオキシラン (3), 2-フェニルオキセタン (4) と (6) との反応では環状エーテルの重合反応が主となり, 重合度 7~8 の樹脂状ポリエーテルが得られる。

(3), (4) の重合における反応混合物はビニル重合開始能をもっている。-70°C でエチルビニルエーテルのカチオン重合を開始し, 重合度 7~8 の油状ホモポリマーを高収率で与える。この触媒ならびにポリエーテル中での (7) の光分解生成物とともにアクリロニトリル, メタクリル酸メチルのラジカル重合をも開始し, 主として重合度数千~数万のホモポリマーを与える。

1 緒 言

さきに, 著者らはジアゾ酢酸エチル (1) の熱または光分解により発生するカルボエトキシカルベン (2) と環状エーテル類との反応を研究した¹⁾。フェニルオキシラン (3) との反応では, きわめて複雑な混合物が得られるが, おもな反応は図に示すよう

にカルベン (2) によるエポキシ酸素の引き抜きと, (2) の C-O 結合への挿入による環拡大である。2-フェニルオキセタン (4) は環拡大体であるテトラヒドロフラン誘導体を高収率で与えることを認めた。いずれの場合もカルベン (2) がエーテルの酸素を親電子的に攻撃し, 酸素イリド (5) を形成, ついで転位あるいは分解してこれらの生成物を与えるものと結論した。今回はより親電子性の強いビス(ベンゼンスルホニル)カルベン (6) の環状エーテルに対する挙動を検索し, 開環重合によるポリエーテルの生成を認めた。

なおポリエーテル共存下 (6) がビニル重合を開始する能力をもつことを見だし, これについて併せ検討した。

2 実 験

単量体は使用直前に水素化カルシウムを加えて加熱, 乾燥し, 窒素中で Vigreux 精留器で蒸留使用した。融点は補正值である。

2・1 ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン (7) とオキセタン (8) との反応

(7)²⁾ 0.340 g (1.1 mmol) と (8)³⁾ 2.40 g (41.3 mmol) と

*1 Hitosi NOZAKI, Titose SAKAI 京都大学工学部工業化学教室: 京都市左京区吉田本町。

*2 Hidemasa TAKAYA, Ryôzi NOYORI 名古屋大学理学部化学教室: 名古屋市千種区不老町。

1) H. Nozaki, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron*, 22, 3393 (1966).

2) F. Klages, K. Bott, *Chem. Ber.*, 97, 735 (1964).

を硬質ガラス試験管に入れ, 窒素置換したのち, 室温のもと 200 W 高圧水銀灯を約 20 時間照射した。未反応の (8) を減圧留去したのち, 残留物をエタノールから再結晶精製すると 2,2-ビス(ベンゼンスルホニル)テトラヒドロフラン (11) が 0.213 g (55%) 得られた。無色針状結晶, mp 143~144°C。IR (KBr): 1451, 1325, 1310, 1155, 1072, 1041, 920, 760, 690 cm⁻¹, NMR (CDCl₃): δ 1.6~2.2 (m, 2, C₄ の CH₂), 2.92 (t, 2, J 6 Hz, C₃ の CH₂), 4.10 (t, 2, J 6 Hz, -OCH₂-), 7.30~8.0 ppm (m, 10, Ph)。

分析値 (%) C 54.2, H 4.5

C₁₆H₁₈O₅S₂ としての計算値 (%) C 54.5, H 4.6

再結晶母液からねばい油状体が 1.2 g 得られた。TLC による分析で複雑な混合物であることがわかったが, 詳しい検討は行なわなかった。

同様に, 3,3-ビス(クロルメチル)オキセタン (9)⁴⁾, テトラヒドロフラン (10) との反応を行ない, 2,2-ビス(ベンゼンスルホニル)-4,4-ビス(クロルメチル)テトラヒドロフラン (12) および 2,2-ビス(ベンゼンスルホニル)テトラヒドロピラン (13) を得た。

(12) は収率 20%, 無色針状結晶, mp 165~166°C, IR (Nujol): 1450, 1340, 1320, 1155, 1078, 740, 680 cm⁻¹。NMR (CDCl₃): δ 2.98 (s, 2, >CH₂), 3.60 (q, 4, J 11 Hz, -CH₂Cl), 4.22 (s, 2, -CH₂O-), 7.3~8.0 ppm (m, 10, Ph)。

分析値 (%) C 48.0, H 3.9

C₁₈H₁₈O₅S₂ としての計算値 (%) C 48.2, H 4.0

(13) は収率 48%, 無色針状結晶, mp 115~116°C, IR (KBr): 1450, 1330, 1310, 1149, 1116, 1075, 1045, 760, 685 cm⁻¹。NMR (CDCl₃): δ 1.2~1.7 (m, 2, C₄ の CH₂), 1.7~2.3 (m, 2, C₅ の CH₂), 2.49 (t, 2, J 6 Hz, C₃ の CH₂), 4.26 (t, 2, J 6 Hz, C₆ の CH₂), 7.3~8.1 ppm (m, 10, Ph)。

分析値 (%) C 55.9, H 5.1

C₁₇H₁₈O₅S₂ としての計算値 (%) C 55.7, H 5.0

2・2 ビス(ベンゼンスルホニル)カルベン (6) によるフェニルオキシラン (3), 2-フェニルオキセタン (4) の重合

(3) 12 g (100 mmol) と (7) 0.322 g (1 mmol) とを硬質ガラス試験管に入れ, 十分に脱気して窒素置換したのち, 200 W 高圧水銀灯を 20 時間照射した。(7) が消失したことを IR, 可視

3) C. R. Noller, "Org. Syntheses", Coll. Vol. III, p. 835 (1955).

4) A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, 1955, 3648.

域スペクトルで確認したのち照射を中止した。反応混合物を少量のベンゼンに溶かし、多量のメタノールを用いて、再沈殿させると、メタノール不溶性重合体 A が 3.68 g (30%) 得られた。A は淡黄色樹脂状, mp 36~38°C, $[\eta]$ 0.03 (ベンゼン中 25°C), 分子量 720 (ベンゼン中氷点降下法)。IR スペクトル (フィルム) を図 1 に示す。UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 252.5 nm ($\log \epsilon = 3.77$)。NMR (CDCl_3): δ 3.0~3.8 (m, 2, $-\text{CH}_2-$), 4.0~4.7 (m, 1, $>\text{CH}$), 6.8~7.4 ppm (m, 5, Ph)。

分析値 (%) C 78.9, H 6.5, S 0.4

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$ としての計算値 (%) C 80.0, H 6.7, S 0.0

メタノール可溶部から *trans*-2,5-ジフェニルジオキサン (12) が 3.1 g (25%) 得られた。mp 173~174°C (173~174°C⁹⁾)。再結晶母液から溶媒を除去すると、ねばい油状体が 5.2 g 得られた。IR (液膜): 1350, 1315, 1140 cm^{-1} ($>\text{SO}_2$)。

図 1 重合体 A (フェニルオキシラン重合体) の IR スペクトル

(4) 13.4 g (100 mmol) を同様に重合させ、メタノール不溶性重合体 B を 7.18 g (54%) 得た。B は淡黄色樹脂状, mp 42~44°C, $[\eta]$ 0.06 (ベンゼン中 25°C), 分子量 1000 (ベンゼン中氷点降下法)。IR (フィルム)⁹⁾: 3470, 1603, 1494, 1456, 1350, 1195, 1100, 760, 700 cm^{-1} 。UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 250 ($\log \epsilon$ 3.78), 284, 293 nm。

分析値 (%) C 80.2, H 7.4, S 0.3

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ としての計算値 (%) C 80.6, H 7.5, S 0

NMR スペクトルは文献記載の 2-フェニルオキセタンポリマーのデータに一致する⁷⁾。メタノール可溶部からはねばい油状体が 6.0 g 得られた。IR (液膜): 1325, 1305, 1140 cm^{-1} ($>\text{SO}_2$)。この油状体からは単一物を単離すると至らなかった。

アセチル化による重合体 A, B の末端基の定量⁸⁾

B 0.447 g をピリジン 10.0 g に溶解させ、無水酢酸 0.996 g (9.77 mmol) を加えて、窒素雰囲気中で 3 時間還流させる。冷却後 0.5 N 水酸化ナトリウム溶液で滴定する。結果は次章で述べる。

2.3 (4) の重合体によるエチルビニルエーテル (15) の重合

(4) 1.34 g (10 mmol) と (7) 0.322 g (1 mmol) とをベンゼン 1 g に溶解し、2・2 に記したと同様にして光照射する。この光分解生成物 0.1 g を (15) 13.2 g (180 mmol) と塩化メチレン 100 g の混合物を -70°C に保ったものに加えて 96 時間放置する。生成物に多量ヘキサンを加え、ついで低温で減圧乾燥すると収量 10.6 g (80%) で無色の油状重合体 C が得られた。C は分子量 550 (ベンゼン中氷点降下法), IR (液膜): 1730, 1699, 1630, 1487, 1445, 1380, 1349, 1100, 790, 735, 700, 679, 664 cm^{-1} 。

分析値 (%) C 65.7, H 10.9

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ としての計算値 (%) C 66.6, H 11.2

NMR スペクトルも文献記載のポリ(エチルビニルエーテル)のデータに一致する⁹⁾。

重合体 C (10 g) を少量のベンゼンに溶かし、多量のメタノール中に滴下し再沈殿させてメタノールに難溶性のねばい重合体 D を 80 mg 得た。D の IR スペクトルは図 2 に示すとおりでブロックポリマーであることがわかる。NMR (CDCl_3): δ 1.20 (t, 3, J 7 Hz, Me), 1.4~2.4 (m, 8, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OEt})-$, $-\text{CHPh}-\text{CH}_2-$), 3.0~3.9 (m, 10, $-\text{CH}(\text{OEt})-$, $-\text{OCH}_2\text{Me}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CHPh}-$), 4.0~4.4 (m, 3.5, $-\text{OCHPh}-$), 7.2 (s, 14, Ph)。

分析値 (%) C 71.4, H 6.1

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ としての計算値 (%) C 80.6, H 7.5

エーテルとして (3) を用いても C とまったく同様の重合体が 75% の収率で得られた。

図 2 重合体 D (エチルビニルエーテル・フェニルオキセタンのブロックポリマー) の IR スペクトル

2.4 (4) の重合における反応混合物自体を開始剤とするアクリロニトリル (16) の重合

(4) 2.68 g (20 mmol) と (7) 0.644 g (2 mmol) のベンゼン溶液 (1.5 g) を 2・2 と同様にして光照射し、ついで (16) 10 g を加えて 30°C に 48 時間保つ。重合体をベンゼン 300 ml に投入し、沈殿を口別する。この沈殿をソックスレー抽出器を用いてベンゼンで 48 時間抽出すると、白色粉末状重合体 E が 1.8 g の収量で得られた。E は $[\eta]$ 2.00 (DMF 中 25°C), 分子量 1.66×10^5 ^{*3)}。IR スペクトルにはポリアクリロニトリルの吸収の他に 760 と 700 cm^{-1} に吸収がみられる。NMR スペクトル ($\text{DMSO}-d_6$ の 5% 溶液, 130°C) では、重合体 B にもとづく吸収は認められなかった。

5) M. J. Kland-English R. K. Summerbell, I. M. Klotz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 3709 (1953).

6) J. B. Rose, *J. Chem. Soc.*, 1956, 546.

7) H. Haubensstock, W. Naegle, *Makromol. Chem.*, 97, 248 (1966).

8) J. E. Newell, *Anal. Chem.*, 23, 445 (1951).

9) K. C. Ramey, N. D. Field, A. E. Borchert, *J. Polymer Sci.*, A 3, 2885 (1965).

*3) $[\eta] = 2.43 \times 10^{-4} M^{0.75}$ を用いて算出した¹⁰⁾。

10) R. L. Cleland, W. H. Stockmayer, *J. Polymer Sci.*, 17, 473 (1955).

体 10 ユニットあたり 1 個の OH 基が存在し, UV はやはり単量体 10 ユニットあたり 1 個の二重結合が存在することを支持する。重合度は 6 であるから水酸基, スチリル基ともおよそ重合体 2 分子について 1 個ずつ存在することになる。したがって, ほぼ 1:1 の割合で環状と鎖状ポリマーで存在すると考えることもできよう。副生成物として *trans* 2,5-ジフェニルジオキサン (14) が 25% 得られた。重合の機構はまだ不明確な点が多いが, (3) の二量体である (14) が多量に副生することはカチオン重合機構を示唆する¹⁰⁾。カルベン (6) が酸素イリド (19) を生成し, これが開始剤となって重合が進むのであろう。中間に zwitter ion (20) を仮定しているが, 連鎖移動が多く, 低重合体しか得られないこと, カルベン残基が重合体中に存在しないことなどを考え合わせると, 開始末端ではアルコキシ陰イオンとカルベン (6) への解離が起こって, (6) は新たに重合を開始し, 生長末端ではプロトン移動または環化により生長を停止するのであろう。そしてカルベンが系内に存在する各種エーテルや不純物と反応して消滅したところで重合が停止すると考えられる。ここでカルベン (6) の行方が問題になるが, メタノール可溶部分は複雑な混合物でありカルベン残基を含むことは明らかであるが, 単一物の単離には成功していない。

(4) を (3) と同様の条件下に重合させメタノール不溶性重合体 B を収率 54% で得た。重合体の性質は 2・2 に示すとおりである。元素分析値はやはりカルベン残基が重合体中にほとんど含まれていないことを示す。IR スペクトルで 3450 cm^{-1} に末端 OH 基にもとづく吸収が見られる。末端 OH 基のアセチルによる定量値からエーテル結合 9 個あたり 1 個の水酸基が存在することがわかる。UV スペクトルからスチリル基の存在が認められ, 二重結合はポリマー分子 2 個あたり 1 個含まれると推定される。zwitter ion を経由することを考え合わせると, エントロピー的には不利であっても, 環状体 (26) の生成の可能性も否定できな

い。なおこれら重合体を生成する際には不整炭素原子の配置が問題となるが, この点に関しては現在のところ不明である。

環状エーテルの α 位にフェニル置換基をもつもののみが開環重合しやすい理由については (20), (24) のようなカルボニウムイオンが安定なためであろう。

重合の中間に (20), (24) を経由するなら, この系に適当なビニル単量体を加えるとカチオン重合, あるいはアニオン重合が開始されることが期待される。

エチルビニルエーテル (15) の塩化メチレン溶液を -70°C に

保ち, (4) の重合混合物を加えたところ収率 80% で無色の油状重合体 C が得られた。分子量は 550 であるから平均重合度は 9 である。IR スペクトルにおいては 1630 cm^{-1} に二重結合にもとづく吸収が見られる。また反応系中に (7) と当量のベンゾキノンを加えても重合速度はほとんど変わらない。この重合体 C 10 g からメタノール難溶性のねばい液体 D が 80 mg 得られた。IR スペクトルは図 2 に示すとおりである。ポリエチルエーテルにもとづく吸収の他に $1603, 760, 700\text{ cm}^{-1}$ に吸収が見られ, これらの吸収は重合体 B にも存在する。NMR のデータも D が (4) と (15) のブロック重合体であることを支持する。シグナルの強

度比から概算すると, 2-フェニルオキセタンユニットとエチルビニルエーテルユニットの比はほぼ 3:1 である。重合の機構は図に示すように考えている。すなわち (27) のようなカチオンが直接 (15) を攻撃して重合が開始されるかまたは (27) がプロトンを放ち, このプロトンが重合を開始する¹⁶⁾。開始機構 (1) にしたうと (4) と (15) のブロック重合体得られるわけであるが, (2) では (27) は単にプロトンの提供体としてのみ働いてホモポリマー C を与えることになる。連鎖移動および停止はポリマー生長末端からプロトンが脱離し, 二重結合を生成することにより起こると考えられる。

(3), (4) の重合混合物はアクリロニトリル (16), メタクリル酸メチル (17) の重合を開始する。さらにポリエチレングリコールのようなポリエーテル中での (7) の光分解物も (16), (17) の重合開始剤となることを見いだした。その結果を表 1, 2 に示す。エーテルとして (3), (4) および diglyme を用いた場合, 生成ポリマー E, I, J, K, M の元素分析値はいずれも (16), (17) の単独重合体の計算値に近い。

表 1 エーテル-カルベン系によるアクリロニトリルの重合

ポリエーテル	重合体	収率 ^{a)} (%)	分 析 値			[η] ^{b)}	分子量 ^{c)}
			C(%)	H(%)	N(%)		
PEG-6000	F	20	66.9	5.8	24.5	4.55	4.97×10^5
PEG-Pcd ^{d)}	G	40	67.3	5.8	24.4	3.05	2.92 //
PEG-A ^{e)}	H	30	67.4	5.7	24.6	3.80	3.91 //
Diglyme	I	30	67.5	5.7	25.8	4.10	4.36 //

a): ベンゼン不溶性重合体, b): DMF 中 25.0°C で測定, c): $[\eta] = 2.43 \times 10^{-4} \text{ M}^{0.75}$ を用いて算出した¹⁰⁾, d): PEG 6000 をイソシアン酸フェニルで処理し OH 基をフェニルカルバメート化したもの, e): PEG 6000 を無水酢酸で処理しアセチル化したもの。

表 2 エーテル-カルベン系によるメタクリル酸メチルの重合

エーテル	重合体	収率 ^{a)} (%)	分 析 値		[η] ^{b)}	分子量 ^{c)}
			C(%)	H(%)		
(3)	J	71	59.3	8.0	1.66	5.20×10^5
(3)	K	80 ^{d)}	59.3	8.1	2.75	1.03×10^6
PEG-400	L	75	59.8	8.2	3.68	1.51 //
(4)	M	70	59.1	8.0	4.35	1.89 //

a): メタノール不溶性重合体, b): ベンゼン中 25.0°C で測定, c): $[\eta] = 0.74 \times 10^{-4} \text{ M}^{0.76}$ を用いて算出した¹⁷⁾, d): 溶媒としてメタノールを用いた。

16) K. Hamann, *Angew. Chem.*, **63**, 231 (1951).

17) J. Baxendale, S. Bywater, M. Evans, *J. Polymer Sci.*, **1**, 237 (1946).

スペクトル的にもこれら重合体がグラフト体であるかどうかの証明は得られなかった。そこで分子量の大きいポリエーテル中で (7) の光分解を行ない、ついでビニル単量体を加えたところほぼ同様の収率で重合体 F, G, H, L が得られた。F, G, H の NMR はたがいに似ている。たとえば、図 4 で δ 3.58 ppm に $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ユニットにもとづく単一線を示し、エチレングリコールユニットと (16) とが 1:30 の割合で結合したグラフト体であることを示す。IR スペクトルもポリエチレングリコールと (16) のグラフト重合体の文献記載のデータ¹⁸⁾ に類似しているがポリエーテルにもとづく吸収は本実験で得られた重合体においては非常に弱い。

表 3 ポリメタクリル酸メチルの tacticity

重合体	I (%) ^{a)}	H (%) ^{b)}	S (%) ^{c)}	σ
J	2.7	31.5	65.8	0.19
K	6.7	35.5	57.8	0.24
L	5.0	38.0	57.0	0.25
M	8.3	54.6	37.1	0.61

a): Isotactic, b): Heterotactic, c): Syndiotactic, σ : モノマーが反応するとき新たにできる不整炭素が生長末端の炭素の構造と同じ構造をとる確率。

J, K, L, M について NMR を用いて tacticity を計算した結果を表 3 に示す。BPO を用いるラジカル重合で得られる重合体のデータに近いことがわかる¹⁹⁾。つぎに (17) とスチレン (18) の等量混合物を 2・3 に記した触媒を用いて行なった。得られた重合体 N は元素分析値より計算した結果、(17) が 58%, (18) が 42

18) J. Furukawa, T. Saegusa, N. Mise, *Makromol. Chem.*, **38**, 244 (1960).

19) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, *J. Polymer Sci.*, **44**, 173 (1960).

% の重合体であることがわかり、さらに NMR スペクトルも N が (17) と (18) のほぼ 1:1 にの共重合体であることを示す。この結果はラジカル重合機構を支持するものである²⁰⁾。反応系中に (7) に対し当量のベンゾキノンを加えると 200 時間の反応ではまったく重合は起こらない。以上の事実はいずれもポリエーテル中での (7) の光分解物による (17) の重合がラジカル重合であることを示唆するものである。その開始剤の構造は現在のところ明らかでないが、一応図に示す (20), (21) のようなラジカルないしラジカルアニオンが開始剤になるのではないかと考えている。

なお光照射後の重合開始剤としての寿命は (3), (4) を用いたときは 20°C でおよそ 48 時間であるが、鎖状ポリエーテルを用いた場合は短く、15~20 時間以内である。

20) F. A. Bovey, *ibid.*, **62**, 197 (1962).

ベンジルチオスルホン酸ナトリウム (Bunte 塩) を増感剤とする メタクリル酸メチルおよびアクリルアミドの光重合^{*1,2}

(昭和 43 年 7 月 19 日 受理)

角岡正弘・新城静雄・田中 誠・村田二郎^{*3}

ベンジルチオスルホン酸ナトリウム (BTSN) を増感剤とするメタクリル酸メチルおよびアクリルアミドの光重合について研究した。BTSN は良好な光増感剤であり、BTSN およびモノマーの低濃度では重合速度は $[\text{BTSN}]^{1/2} \times [\text{モノマー}]^1$ に比例することがわかった。メタクリル酸メチルの BTSN による光増感重合の活性化エネルギーは 5.1 kcal/mol であった。

1 緒 言

アルキルチオスルホン酸ナトリウム (Bunte 塩) に関しては、Bunte の報告¹⁾ 以来多くの研究²⁾ がなされてきた。例えば Bunte 塩を酸³⁾、硫化ナトリウム⁴⁾、過酸化水素⁵⁾などで処理するとジス

ルフィドが生成することが知られている。また Bunte 塩の反応を応用した研究も多くみられ、例えばチオスルホン酸基を含む染料 (水溶性) に硫化ナトリウムなどを加えて繊維上で不溶化させる研究^{6,7)} やチオスルホン酸基を含むビニルモノマー (例えば

1962, 2172.

3) J. L. Kice, *J. Org. Chem.*, **28**, 957 (1963).

4) K. Schimmelschmidt, H. Hoffmann, E. Baier, *Angew. Chem.*, **74**, 975 (1962).

5) D. F. Twiss, *J. Chem. Soc.*, **105**, 36 (1914).

6) 山瀬, 阿部, 黒木, 小西, 工化, **67**, 1414 (1964).

7) B. Milligan, J. M. Swan, *Textile Research J.*, **31**, 18 (1961).

8) K. Schimmelschmidt, H. Hoffmann, E. Baier, *Angew. Chem.*, **74**, 975 (1962).

*1 本報を「高分子光化学反応 (第 6 報)」とする。

*2 前報 (第 5 報), 角岡正弘, 藤井正敏, 新城静雄, 田中 誠, 村田二郎, 工化, **71**, 1574 (1968).

*3 Masahiro TSUNOOKA, Sizuo ARAKI, Makoto TANAKA, 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) H. Bunte, *Chem. Ber.*, **7**, 646 (1874).

2) B. Milligan, J. M. Swan, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2969;