図 5 St(M_1)-ブタジエン(M_2) 共重合組成曲線
(ベンゼン中, 80°C)

a) : $[Mn(acac)_3] = 1.42 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ b) : BPO 開始¹⁾

この表から $Mn(acac)_3$ は最も高活性であり, 他の $Co(acac)_3$, $Co(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ は極めて活性に乏しいことがわかる。また, 添加物の効果も観察されなかった。これらの結果は表 1 のブタジエンの重合結果と同様である。生成ポリイソプレンのマイクロ構造は, $Mn(acac)_3$ に $CBrCl_3$ あるいはジメチルアニリンを添

表 6 $Me(acac)_x$ によるイソプレンの重合: $[Me(acac)_x] = 50 \text{ mg}$; $[イソプレン] = 5 \text{ ml}$; $[ベンゼン] = 5 \text{ ml}$; 80°C, 16 hr 重合

開 始 剤 系 ^{a)}	収率 (%)	マイクロ構造 (%)			
		シス-1,4	トランス-1,4	1,2	3,4
$Mn(acac)_3$	13.3	26.2	58.2	6.3	9.3
$Co(acac)_3$	3.5	39.4	45.0	6.5	9.1
$Co(acac)_2$	1.6	25.3	56.5	8.3	9.9
$Ni(acac)_2$	1.5	37.6	47.4	6.5	8.5
$Mn(acac)_3 + Co(acac)_2 (50 \text{ mg})$	7.7	39.5	53.3	3.7	3.5
$Mn(acac)_3 + Ni(acac)_2 (50 \text{ mg})$	12.4	37.3	55.8	3.4	3.5
$Mn(acac)_3 + CCl_4 (0.03 \text{ ml})$	12.7	33.6	54.7	5.2	6.5
$Mn(acac)_3 + CBrCl_3 (0.03 \text{ ml})$	6.1	14.3	74.4	4.7	6.6
$Mn(acac)_3 + CPD (0.03 \text{ ml})$	12.7	33.2	56.0	5.1	5.7
$Mn(acac)_3 + クロラール (0.03 \text{ ml})$	7.5	43.3	44.4	5.6	6.7
$Mn(acac)_3 + DMA (0.03 \text{ ml})$	12.8	60.7	27.2	5.4	6.7
AIBN ^{b)}	12.2	41.5	34.3	16.8	7.4

a) 略号は表 2 と同じ。

b) $[AIBN] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ を用いて, 80°C, 40 hr 重合。

加した場合に, それぞれシス-1,4 含量の低下ならびに増大がみられる。この点は興味あるところであるが, 目下のところ不明である。

(昭和 43 年 5 月, 第 17 回高分子年次大会講演)

遷移金属アセチルアセトナト-ピリジン系によるビニル重合^{*1,2}

(昭和 43 年 6 月 1 日 受理)

上原 赫・片岡仁孝・田中 誠・村田二郎^{*3}

可視スペクトルからピリジンの配位が確認されなかった $Mn(acac)_3$ はピリジンの添加によってスチレンの重合が著しく加速され, 重合速度はピリジン濃度の 0.5 次 に比例した。モノマー次数はピリジン添加によって, 添加しない場合の 1.9 から 1.2 に低下した。モノマーまたは添加物の配位能の大きいものは $Mn(acac)_3$ の重合活性が増大した。一方, 可視スペクトルからピリジンの配位が確認された銅(II)-3-置換アセチルアセトナトでは, 置換基の種類によってピリジン効果の認められたものと, 認められないものがあった。キレートベンゼン溶液を加熱してもキレートは分解しなかったが, DPPH を速やかに消色した。キレートのベンゼン溶液にピリジンを添加すると銅キレートは分解したが, $Mn(acac)_3$ は分解し, DPPH の消色も加速された。以上の事実から銅(II)キレートでは, Bamford らの $Mn(acac)_3$ による開始機構と非常に異なっていると考え, 銅(II)キレートによるビニル重合の開始機構を新たに提出した。

1 緒 言

遷移金属アセチルアセトナトによるビニル重合が通常のラジカル生長機構によって進行することは多くの研究者によって確かめられている¹⁻⁴⁾。しかしながら, スチレン(St)およびメタクリル酸メチル(MMA)の重合の動力学的結果からはモノマー次数が 1.5~2 であり^{2,3)}, ラジカル生成反応がキレートの単なる 1 次分解ではなく, モノマーが関与することを示唆している。

板倉⁴⁾は $Mn(III)$ キレートの中心金属にモノマーのビニル基が配位して, 7 配位錯体を形成し, その結果キレート結果が弱められ金属-酸素結合が切断し, ラジカルが生成するとして, モノマー次数が通常のラジカル重合に見られる 1 よりも大きくなることを説明した。

著者らは前報^{*2}(第 7 報)において, 可視スペクトルから, ジヒドロピラン環を含む銅(II)キレートへのモノマーまたは溶媒の配位を確かめ, これらの配位能が増すにしたがって, 銅キレートの重合活性が増大することを見出した。そこで本報では, ビ

*1 この報文を「金属キレート化合物の触媒作用に関する研究(第 8 報)」とする。

*2 前報(第 7 報), 上原 赫, 西 敏孝, 片岡仁孝, 村田二郎, 工化, 70, 1945 (1967)。

*3 Kaku UEHARA, Yoshitaka KATAOKA, 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) C. H. Bamford, D. J. Lind, *Chem. Ind. (London)*, 1965, 1627.

2) 上原 赫, 西 敏孝, 松村武明, 田村章雄, 村田二郎, 工化, 70, 191 (1967)。

3) 大津隆行, 南井宣明, 井本 稔, 日本化学会第 19 年会講演予稿集 N, p. 273 (1966); 大津隆行, 青木修三, 西川幸利, 藤沢一夫, 第 16 回高分子学会年次大会講演要旨集, p. 109 (1967)。

4) 板倉 稔, 田中久夫, 伊藤博夫, 工化, 70, 1227 (1967)。

リジンが配位能の大きな一座配位子であることに着目し、二、三の銅(II)キレートおよび $\text{Mn}(\text{acac})_3$ について動力学的ならびに分光学的にピリジン添加の影響をしらべた。その結果、配位によってリガンドラジカルが生成するという従来の考え方は不適当であることがわかった。 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ と銅(II)キレートではピリジン添加の影響は著しく異なり、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ については、最近 Bamford ら⁵⁾ によって提出された $\text{Mn}(\text{acac})_3$ の開始機構で説明されたが、銅(II)キレートについては Bamford の機構では説明できなかった。

2 実 験

2.1 試 薬

3-プロペニルアセチルアセトンの銅(II)キレート(以下 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHacac})_2$ と略す)は既報⁶⁾ に示すとおりの方法で合成した。3-メチルおよび 3-ブチルアセチルアセトンの銅(II)キレート(以下 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{acac})_2$ および $\text{Cu}(n\text{-Bu-acac})_2$ と略す)は Morgan ら⁷⁾ および Martin ら⁸⁾ に準じて合成した。マンガン(III)アセチルアセトナト $\text{Mn}(\text{acac})_3$ と略す)は市販特級品(ドータイト $\text{Mn}(\text{III})\text{-AA}$)を使用した。ピリジンはシュウ酸との付加物により精製した⁹⁾。ピペリジンは市販1級品(和光純薬製)を再蒸留して、2,6-ルチジンは市販特級品(和光純薬製)をそのまま用いた。1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル(DPPH)はベンゼン-石油エーテルから再結晶し、減圧下に 80°C に16時間加熱した¹⁰⁾。St, MMA および酢酸ビニル(VAc)は常法にしたがって精製し、使用直前に再蒸留して重合に供した。ベンゼンは常法にしたがって精製した。アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)はエタノールから再結晶して精製した。

2.2 重合方法および可視スペクトル測定法

重合反応は所定量のモノマー、開始剤、添加物および溶媒を封管中に仕込み、窒素置換したのち、減圧下に溶封し、所定温度の恒温油槽中で行なった。得られたポリマーはメタノールまたは石

油エーテル中に析出させた後よく洗浄し、真空乾燥後重量法により重合率を計算した。

可視スペクトルは日立 EPS-2 U 形自記分光光度計により常温で測定した。すなわち、加熱前のキレートの可視スペクトルは所定濃度のキレートのベンゼン溶液をそのまま、または所定量のピリジンを添加して測定した。加熱後のスペクトルは、加熱によるキレートの destructive autoxidation¹¹⁾ を避けるために、次のように測定した。キレート溶液を封管にとり、 10^{-3} mmHg 以下の真空下に3回凍結-溶融を繰返し、溶存酸素を十分に除去したのち、真空下に溶封した封管中で、 70°C に所定時間加熱する。ごくわずかに濁りを生ずる場合があるので遠心分離機にしばらくかけたのち、封管を開け、ただちに、上澄みをピペットでセルにとり、スペクトルを測定した。

DPPH の消色速度は次のように測定した。まず $\text{Mn}(\text{acac})_3$ のベンゼン溶液を所定量封管にとり、ドライアイス-メタノールで凍結後、その上に DPPH のベンゼン溶液を加えて凍結させ、窒素置換後減圧下に溶封し、 70°C の恒温油槽中で反応させた。所定時間後封管を開け、ただちに上記分光計で DPPH の $530\text{ m}\mu$ 付近の吸収強度を測定した。

ポリマーの赤外吸収スペクトルは、生成したポリスチレンをベンゼン-メタノールで5回再沈殿をくり返したのち、EPI-G 2 形、日立回折格子赤外分光光度計を用いてクロロホルム溶液法にて測定した。

3 結果および考察

3.1 遷移金属アセチルアセトナトによる St の重合におよぼすピリジンの影響

1 でも述べたように、金属キレートを開始剤とするビニル重合においては、重合速度がモノマー濃度の $1.5\sim 2$ 次に比例し、配位性の溶媒またはモノマー中でキレートの重合活性が増大する。このことはモノマーまたは溶媒が重合開始に関与することを示している。もしもこの関与が“キレートの中心金属へのモノマーまたは溶媒の配位”というものであるならば、配位能の小さなモノマーに大きな配位能を有する有機化合物を添加すれば重合速度が増大するはずである。そこで、この条件を満足する系としてモノマーにスチレン、溶媒にベンゼン、そして添加物としてピリジンを選び、銅(II)-3-置換アセチルアセトナトおよび $\text{Mn}(\text{acac})_3$ を開始剤とする重合を行なった。

3 位をアルキル基で置換した銅(II)キレート、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-acac})_2$ 、 $\text{Cu}(n\text{-Bu-acac})_2$ およびマンガン(III)キレート、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ を開始剤とする St の重合系にピリジンを添加した場合、図1および図2に示すような重合加速効果がみられた。とくに $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ではその効果が著しかった。

ところが、3 位をプロペニル基で置換した銅(II)キレート $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH-acac})_2$ では、予想に反してピリジン効果はまったく認められなかった。すなわち、図3のようにピリジン濃度を $0\sim 0.23\text{ mol/l}$ まで変化させても、また図4のように重合温度を $50\sim 80^\circ\text{C}$ まで変化させても、重合速度はピリジンを添加しない系とまったく同じであった。さらに、表1に示すようにピリジンを添加しても生成ポリマーの $[\eta]$ は変わらなかった。このこと

11) M. Mendelsohn, E. M. Arnett, H. Freiser, *J. Phys. Chem.*, **64**, 660 (1960).

5) C. H. Bamford, F. R. S. and D. J. Lind, *Proc. Roy. Soc.* **302 A**, 145 (1968).

6) 上原 赫, 松村武明, 西 敏孝, 田村章雄, 村田二郎, 工化, **69**, 2027 (1966).

7) G. T. Morgan, A. E. Rawson, *J. Soc. Chem. Ind* **44**, 462-3 T (1925); [*Chem. Abst.* **20**, 192 (1926)].

8) D. F. Martin, W. C. Fernelius, M. Shamma, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 130 (1959).

9) 桑田 勉, “溶剤”, 丸善 (1940) p. 377.

10) J. A. Lyons, W. F. Watson, *J. Polymer Sci.*, **18**, 141 (1955).

図 1 銅(II)-3-アルキル置換アセチルアセトナトによる St の塊状重合 (70°C)

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-acac})_2] = 1.18 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ — : ピリジン添加
 $[\text{Cu}(\text{n-Bu-acac})_2] = 4.89 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ --- : ピリジン無添加
 $[\text{ピリジン}] = 1.06 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$
 ○ : $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-acac})_2$ ● : $\text{Cu}(\text{n-Bu-acac})_2$

図 2 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ -ピリジン系による St の重合 (ベンゼン中, 70°C)

$[\text{St}] = 3.00 \text{ mol/l}$, $[\text{Mn}(\text{acac})_3] = 0.005 \text{ mol/l}$

1: $[\text{ピリジン}] = 0$ 4: $[\text{ピリジン}] = 5.15 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 2: $[\text{ピリジン}] = 1.24 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 5: $[\text{ピリジン}] = 1.05 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$
 3: $[\text{ピリジン}] = 2.57 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 6: $[\text{ピリジン}] = 2.56 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$

図 3 銅(II)-3-プロペニルアセチルアセトナトによる St の塊状重合におけるピリジン添加効果 (70°C)

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH=CH-acac})_2] = 0.0134 \text{ mol/l}$

○ : $[\text{ピリジン}] = 0$ □ : $[\text{ピリジン}] = 0.173 \text{ mol/l}$
 ● : $[\text{ピリジン}] = 0.115 \text{ mol/l}$ ■ : $[\text{ピリジン}] = 0.230 \text{ mol/l}$

図 4 銅(II)-3-プロペニルアセチルアセトナトによる St の塊状重合, 種々の重合温度におけるピリジン添加効果

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH=CH-acac})_2] = 0.0134 \text{ mol/l}$, $[\text{ピリジン}] = 0.0144 \text{ mol/l}$
 ○ : ピリジン無添加 ● : ピリジン添加

表 1 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH=CH-acac})_2$ による St の重合で得られたポリマーの $[\eta]$

$[\text{銅キレート}] = 0.0134 \text{ mol/l}$, $[\text{ピリジン}] : 0.0144 \text{ mol/l}$

温度 (°C)	ピリジン	重合時間 (hr)	重合率 (%)	$[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{ベンゼン}}$
80	なし	1.5	10.25	0.34
80	添加	1.5	10.92	0.34
60	なし	6	10.28	0.49
60	添加	6	10.71	0.47

は, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH=CH-acac})_2$ ではピリジンが重合に関与していないことを示している。

3・2 ピリジン添加によるキレートの可視スペクトル変化

ピリジン添加効果の最も大きかった $\text{Mn}(\text{acac})_3$ と, まったく効果のなかった $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH=CH-acac})_2$ について, キレートのベンゼン溶液にピリジンを添加し, 可視スペクトルの変化をしらべた。これはキレートの中心金属にピリジンが配位すると, 金属のまわりの配位子場が変わり, 可視部の $d-d$ 遷移に変動が見られることが期待されるからである。ジヒドロピラン環を含む銅(II)キレートについては前報²³で述べたとおり, モノマーまたは溶媒の配位によって, 500~550 mμ の吸収が減少し, 550~600 mμ の吸収が増大する。

さて, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH=CH-acac})_2$ のベンゼン溶液にピリジンを添加すると, 図 5 a に示したように 500~550 mμ の吸収が減少し, 550~650 mμ の吸収が増大した。これはピリジンがキレートの銅(II)に配位していることを示す。同様に他の銅キレートに

図 5 ピリジン添加によるキレートの可視スペクトル変化

--- : ピリジン無添加 — : ピリジン添加

(a) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH=CH-acac})_2] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[\text{ピリジン}] = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

(b) $[\text{Mn}(\text{acac})_3] = 1.75 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{ピリジン}] = 7.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

についてもピリジンの配位が確認された。一方、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ については図 5 b に示したように、ピリジン添加によって可視スペクトルは何ら変化せず、分光学的に配位を確認できなかった。

このように、分光学的に中心金属へのピリジンの配位が確認された $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{acac})_2$ 系でピリジンによる重合加速がまったく見られず、分光学的に配位の確認されなかった $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 系でピリジンによる著しい重合加速が認められたということは、前段階でモノマーまたは溶媒のキレートへの配位による錯体の生成が必ずしも重合開始と関係するものではないことを示すものである。

Fackler ら¹²⁾ は $\text{Mn}(\text{acac})_3$ の可視スペクトルにおよぼす溶媒効果を検討し、ピリジンやアセトニトリル中のスペクトルはシクロヘキサン中のそれとほとんど変わらないが、クロロホルムやメタノール中では、著しい変動を示すことを見出している。これは、すでに 6 配位している中心金属へさらに 1 分子の溶媒が配位したためではなく、クロロホルムやメタノールの水素がリガンドのカルボニルの酸素と水素結合を形成するためであると説明されている¹²⁾。このことから、すでに 6 配位している $\text{Mn}(\text{III})$ にさらに 1 分子のモノマーがビニル基で配位して 7 配位錯体をつくることは困難であると考えられる。

3.3 加熱によるキレート溶液のスペクトル変化

板倉ら⁴⁾ は $\text{Mn}(\text{acac})_3$ のベンゼン溶液を 80°C に 3 時間加熱してもスペクトルに変化は見られないが、ブタジエンまたはアクリル酸メチルなどのモノマーを存在させると可視部スペクトルに変化が見られ、 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{acac})_3$ の分解による $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2$ の生成を認めた。また、彼らはモノマーのかわりにピリジンを添加した系も検討し、可視部スペクトルの変化が著しいと報告している。

一方、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{acac})_2$ を開始剤とする St のベンゼン溶液重合においては第 2 報²⁾ でも述べたように、重合の進行とともに茶色の還元銅の沈殿を生じ、同時に銅キレートの緑色もうすくなってゆく。これらの結果は重合中にキレートが分解することを示している。そこで $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{acac})_2$ のベンゼン溶液を 70°C に 6 時間加熱したところ、可視部の吸収スペクトルは加熱の前後でまったく変化せず、還元銅の沈殿も生じなかった (図 6

図 6 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{acac})_2$ のベンゼン溶液の加熱による可視スペクトル変化

—: 加熱前 —: 加熱後 (70°C, 6 hr, 10^{-3} mmHg)

(a) ピリジン無添加 (b) ピリジン添加

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{acac})_2] = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/l, ピリジン: 4.3×10^2 mol/l

a)。

これら銅 (II) キレートについて観察された事実は板倉ら⁴⁾ が $\text{Mn}(\text{acac})_3$ で見出した現象とまったく同じであり、ビニルモノマーの存在によってキレートが分解することを示す。次にこの銅キレートのベンゼン溶液にピリジンを添加して加熱すると、空気をたった真空中 (10^{-3} mmHg 以下) では*4 図 6 b に示すように、70°C, 6 時間の加熱では、まったくスペクトルに変化はなく、銅キレートにおいてはピリジンを添加しても見かけ上、キレートの分解は起こっていないことがわかった。なお念のために、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ のベンゼン溶液にピリジンを添加して、同様に 70°C に真空中 (10^{-3} mmHg) で加熱した結果、図 7 に示すように可視スペクトルの吸光度の減少が観察された。

図 7 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ とピリジンのベンゼン溶液の加熱によるスペクトル変化

$[\text{Mn}(\text{acac})_3] = 2.8 \times 10^{-3}$ mol/l, [ピリジン] = 8.2×10^{-3} mol/l
—: 加熱前 —: 加熱後 (70°C, 14 hr, 10^{-3} mmHg)

以上の結果から、 $\text{Mn}(\text{III})$ キレートではビニルモノマーとピリジンのいずれによっても分解が誘発され、一方、銅 (II) キレートではビニルモノマーが存在すると分解をうけるが、配位能の大きなピリジンを添加しても分解されないことがわかった。また、従来、銅 (II) キレートの分解によって Arnett ら¹³⁾ のリガンドラジカル (A) と同様なラジカルが中心金属から遊離し、それが重合を開始すると考えられてきたが^{2, 8, 14)}、上の結果からこの考え方は再検討を要すると思われる*5。

*4 この系では、酸素が存在すると Cu_2O と思われる茶色沈殿を生成し、速やかにキレートは分解する。Mendelsohn ら¹¹⁾ の destructive autoxydation が起っているものと考えられる。

13) E. M. Arnett, M. A. Mendelsohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3824 (1962).

14) 上原 赫, 田中 誠, 村田二郎, 工化, **70**, 1564 (1967).

*5 著者らは第 6 報¹⁴⁾ においてメタノール中での銅 (II) キレートの分解反応をスペクトル的に検討し、還元銅の生成とともにリガンドの吸収が消失することを見出し、これをキレートの分解によってリガンドラジカルが生成するためであるとした。しかしながら本研究の結果から、これは溶媒として用いたメタノールとキレートの反応によってキレートが分解したものと考えられる。この点については別の機会に再検討する予定である。

12) J. P. Fackler, Jr., T. S. Davis, I. D. Chawla, *Inorg. Chem.*, **4**, 130 (1965).

3.4 キレート溶液中での DPPH の消色

前報¹²においてジヒドロピラン環を含む銅(II)キレートのジオキサン溶液は速やかに DPPH の紫色を消色するが、この系にさらに St を添加しても消色速度はほとんど変わらないことを報告した。3.3 の結果から、DPPH を消色したこの活性種は銅(II)キレートの分解によって生成したリガンドラジカルではないと考えられる。

本報では $\text{Mn}(\text{acac})_3$ について DPPH の消色速度を検討した。まず、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ のベンゼン溶液を空気をたって 70°C に加熱すると図 8 に示すように銅キレートの場合と同様に、ビニルモノマーが存在しなくても DPPH の消色がみられた。この系にビリジンを添加すると DPPH の消色は一層著しくなった。これは、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ による重合反応および加熱によるスペクトル変化におけるビリジン効果に対応している。

なお、DPPH はまったく重合活性のないものとも容易に反応する例が多く知られている¹³。したがって、DPPH の消色速度をそのまま重合開始活性種生成速度とみなすことは危険である。DPPH とキレートとの反応については現在さらに検討中である。

図 8 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ による DPPH の消色 (ベンゼン中, 70°C)
 $[\text{DPPH}] = 5.83 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{ビリジン}] = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 $[\text{Mn}(\text{acac})_3] = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (ビリジン無添加)
 $= 5.65 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (ビリジン添加)
 1: DPPH のみ, 2: DPPH + $\text{Mn}(\text{acac})_3$, 3: DPPH + ビリジン
 4: DPPH + ビリジン + $\text{Mn}(\text{acac})_3$

3.5 モノマーおよび添加物の配位能とキレートの重合活性

アセチルアセトンの 3 位をアルキル基で置換した銅(II)キレート $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-acac})_2$ および $\text{Cu}(n\text{-Bu-acac})_2$ にみられたビリジンの重合加速効果は、キレート平面の垂直方向に存在する空いた配位座にビリジンが配位したことによるものと考えられる。配位によって活性種の生成がさらに容易になることは考えられることである。一方、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH=CH-acac})_2$ でビリジンの配位が確認されたにもかかわらず、重合加速がみられなかった理由は現在のところ明らかではないが、キレート環と共役する置換基の二重結合が影響していると思われる。

$\text{Mn}(\text{acac})_3$ では、さきに述べたように、すでに 6 配位している $\text{Mn}(\text{III})$ にさらに 1 分子のビリジンが配位して 7 配位錯体を

生成するという事は考えにくい。したがって $\text{Mn}(\text{acac})_3$ で認められたビリジン効果がビリジンの配位能が大きいことに由来するものか否かは再検討する必要がある。そこでまず、ビリジンのかわりにピペリジンおよび 2,6-ルチジンを添加物として用い、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ による St の重合におよぼす添加物効果をしらべた。結果は図 9 に示すように、ピペリジンで著しい加速効果が見られ、2,6-ルチジンではわずかに加速効果が認められたのみであった。加速効果はピペリジン > ビリジン > 2,6-ルチジンであり、配位能の順序に一致する¹⁴。

図 9 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ による St の重合におよぼす添加物効果 (ベンゼン中, 70°C)

$[\text{St}] = 3.00 \text{ mol/l}$ $[\text{Mn}(\text{acac})_3] = 0.50 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 1: 無添加, 2: 2,6-ルチジン添加 $[2,6\text{-ルチジン}] = 9.55 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 3: ビリジン添加 $[\text{ビリジン}] = 2.57 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 4: ピペリジン添加 $[\text{ピペリジン}] = 2.37 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

次に、St, MMA および VAc の重合を行ない、重合速度を比較するとともに、これらの重合系にビリジンを添加し、その重合加速効果もあわせ検討した。結果を図 10 に示す。ビリジンを添加しない系での各モノマーの重合速度は $\text{St} < \text{MMA} < \text{VAc}$ の順に大きくなっているが、 $\text{St} \rightarrow \text{MMA} \rightarrow \text{VAc}$ の順に $k_p/k_t^{1/2}$ の値も増えるので AIBN を使用した対比実験を行なった。すなわち、70°C, モノマー濃度 3 mol/l, 開始剤濃度 0.005 mol/l で $\text{Mn}(\text{acac})_3$ および AIBN を開始剤として各モノマーのベンゼン溶液重合を行ない、重合速度比 $\text{Mn}(\text{acac})_3/\text{AIBN}$ をしらべた。その結果、

図 10 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ -ビリジン系による二、三のモノマーの重合 (ベンゼン中, 70°C)

●: ビリジン添加 ○: ビリジン無添加
 $[\text{モノマー}] = 3.00 \text{ mol/l}$ $[\text{Mn}(\text{acac})_3] = 0.005 \text{ mol/l}$,
 $[\text{ビリジン}] = 0.105 \text{ mol/l}$

15) たとえば, E. A. Braude, A. G. Brook, R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3574; L. H. Sutcliffe, J. Walkley Nature, 178, 999 (1956).

16) A. E. Martell, M. Calvin (小林, 藤本, 水町訳), “金属キレート化合物”, 共立出版 (1960) p. 140, 147.

いずれのモノマーにおいても $\text{Mn}(\text{acac})_3$ は AIBN よりも小さな重合活性を示したが、重合速度比は $\text{St}=0.061$, $\text{MMA}=0.224$, $\text{VAc}=0.322$ であり、 $\text{St} \rightarrow \text{MMA} \rightarrow \text{VAc}$ の順序に $\text{Mn}(\text{acac})_3$ の活性が高くなることがわかった。ピリジンによる重合加速効果は逆に、 $\text{St} \rightarrow \text{MMA} \rightarrow \text{VAc}$ の順序で小さくなっている。

以上の結果は、ピリジンによる $\text{Mn}(\text{acac})_3$ の分解および重合加速効果はピリジンの配位能の大きさに関係があるかも知れないことを示す。

3.6 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ -ピリジン系による St の重合動力学

$\text{Mn}(\text{acac})_3$ -ピリジン系における重合開始段階で、ピリジンがどのように作用しているかを、動力学的に検討した。まず、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ および St の濃度を一定に保ってピリジン濃度を変えて重合を行ない、重合速度に対してピリジン濃度の $1/2$ 乗をプロットすると図 11 に示すように、ピリジン濃度の高いところでは直線関係が得られた。このことは開始段階でピリジンが 1 分子関与することを示しているものと考えられる。

一方、ピリジン濃度を一定にしておき、重合速度の対数とモノマー濃度の対数をプロットすると、図 12 のような関係が得られ、直線の傾きからモノマー次数は 1.2 であった。次に、ピリジン

図 11 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ -ピリジン系による St の重合速度とピリジン濃度の関係 (70°C, ベンゼン中)
[St]=3.00 mol/l [Mn(acac)₃]=0.005 mol/l

図 12 重合速度の対数とモノマー濃度の対数の関係 (ベンゼン中, 70°C)

a : ピリジン添加 b : ピリジン無添加
[Mn(acac)₃]=0.005 mol/l [ピリジン]=0.105 mol/l

添加しない系において、重合速度の対数とモノマー濃度の対数をプロットした結果を図 12 にあわせ示す。やはり直線関係を与え、その傾きからモノマー次数 1.9 が得られた。これらの事実は、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ を開始剤とする St の重合において、ピリジンを添加した系ではピリジンが重合開始反応に関与し、ピリジンを添加しない系ではモノマーすなわち St が重合開始反応に関与していることを示す。

3.7 重合開始機構

遷移金属アセチルアセトナトによって得られたポリスチレンにリガンドが含まれることは Kastning ら¹⁷⁾ によって $\text{Mn}(\text{acac})_3$ について、著者ら²⁾ によって銅 (II) キレートについて見い出されている。 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ -ピリジン系による開始で得られたポリスチレンの赤外吸収スペクトルを図 13 に示す。1700 cm^{-1} 付近にカルボニル基の吸収が見られることから、この系でもポリマー末端にリガンドを含むと考えられる。またピリジン環の吸収は認められない。したがってキレートによるモノマーまたはピリジンの酸化により直接モノマーまたはピリジンよりラジカルを生成する機構は考えにくい。すなわち田附ら¹⁸⁾ が酢酸銅-ビニルピリジン系で見出したような電子移動酸化は $\text{Mn}(\text{acac})_3$ -ピリジン系では起こっていないと思われる。

図 13 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ -ピリジン系によって得られたポリスチレンの赤外吸収スペクトル

— : $\text{Mn}(\text{acac})_3$ -Py 系によるポリスチレン (クロロホルム溶液)
--- : 波長校正用標準ポリスチレン (フィルム)

ポリマー末端にリガンドが含まれることから、リガンドラジカルによる開始が仮定される。しかしながら、3.3 で述べたように、キレートの 1 次分解もしくはモノマーとの錯体生成によってキレートが分解し、リガンドラジカル (A) が金属から遊離して重合を開始するという従来の考え方は、再検討を要すると思われる。その根拠として、キレートのみをベンゼン中で加熱してもキレートの分解は起こらなかったこと、および前段階で錯体を生成するしないがキレートの分解と必ずしも関係なかったことがあげられる。

Bamford ら⁵⁾ はキレートが分解する以前の段階でもとのキレートと平衡状態にある活性種が生成し、それがビニルモノマーや溶媒と反応してキレートの分解が起こるという機構を提出した。

17) E. G. Kastning, H. Naarman, H. Reis, C. H. Berding, *Angew. Chem.* 77, 313 (1965).

18) S. Tazuke, S. Okamura, *J. Polymer Sci. A-1*, 4, 141 (1966).

彼らは活性種として $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{acac})_3$ の Mn-O 結合がゆるんだものを考え、これにモノマーあるいは溶媒の競争配位によるラジカル生成を考えている。この考え方は、本研究で得られた次の三つの実験結果を一応説明することができる。1) 前段階で配位能の大きなピリジンと錯体を形成しない $\text{Mn}(\text{acac})_3$ がピリジンの存在下に分解すること。2) $\text{Mn}(\text{acac})_3$ による重合および DPPH との反応でのピリジンの加速効果。3) 動力学におけるピリジン添加によるモノマー次数の低下およびピリジン次数 0.5 (配位性溶媒中でのモノマー次数の低下は Bamford ら⁵⁾ によって報告されている)。

しかしながら、ピリジンとの錯体形成が確認された銅 (II) キレートがピリジン存在下に分解しなかったことおよび $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHAcac})_2$ による重合でピリジンによる加速効果が認められなかったことから銅 (II) キレート系に Bamford らの機構を適用することはできないと考えられる。銅 (II) キレート系では Bamford らの $\text{Mn}(\text{acac})_3$ による開始機構と非常に異なるように思われる。

銅 (II) キレートでは、単にキレート結合がゆるんだ状態ではなく、熱による錯体内電子移動を考える必要があるが、その過程は Arnett ら¹³⁾ の機構による銅 (I) とフリーのリガンドラジカルへの完全なる分解ではなく、次の (1)~(3) の過程を考えると、著者らの実験結果をよく説明することができる。すなわち、熱励起によってリガンドの電子が中心金属の軌道^{*6}へ遷移して短寿命活性種が生成し(1)、それがモノマーと反応して重合を開始する(3)。もし、その寿命内に反応しない場合、または、モノマーあるいは他のラジカル捕捉剤が存在しない場合は遷移によって移動した電子は再びもとのリガンドの位置にもどり(2)、したがって、正味の化学反応は起こらない。スチレンに対して重合活性を有する銅 (II) キレートが速やかに DPPH を消色し、重合活性のみとめられない $\text{Cu}(\text{acac})_2$ や酢酸銅 (II) では DPPH の消色速度が非常に遅いことから、根拠は薄弱であるが、この短寿命活性種は、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH-acac})_2$ を例にとると、[I] に近

い構造になっており、ラジカル的な性質を有すると想像される。

モノマーによるキレートの誘発分解は反応 (3) によって説明される。活性種 [I] にビニルモノマーが付加すると遷移によって移動した電子はもとのリガンドの位置にもどれなくなり、フリーのモノマーラジカルを生成すると考えられる。銅キレートでのピリジンによる重合加速効果の程度の差はピリジンの配位による反応 (1) および (2) の速度定数の変化のちがいで説明される。

Gillard ら¹⁹⁾ は $\text{Cu}(\text{acac})_2$ およびトリフルルアセチルアセトンの銅 (II) キレートについて、サーモクロミズムを報告している。すなわち、これら銅キレート溶液は室温では青色であるが、加熱すると可逆的に緑色に変色する。このサーモクロミズムとキレートの熱励起による重合開始種の生成との関連性については報告がなく、熱による励起状態のキレートが重合を開始することの直接の証明は今後の課題である。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会講演)

*6 もっと正しくいうと、大部分金属上に局在化しているような分子軌道。

19) R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1963, 5885.