重合開始における銅(II)キレートの錯体内電子移動に関する考察

I. スチレンの重合におけるリガンドの置換基効果^{*1,2}

(昭和44年4月16日受理)

上原 赫・松村武明・村田祐一・田中 誠・村田二郎^{*3}

置換アセチルアセトンの銅(II)キレートのスチレンに対する重合活性におよぼすリガンドの置換基効果を検討した。銅(II)キレートは開始と停止とに関与し、両者の寄与の大きさは置換基により大きく変動した。置換基の種類は重合の活性化エネルギーよりもむしろ、頻度係数に大きな差を与え、 $A_{\text{over all}} = 10^5 \sim 10^7 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ なる小さい値を得た。

銅(II)キレートの赤外吸収スペクトル($\nu_{\text{Cu-O}}$)およびポーラログラフ還元半波電位 $E_{1/2}$ と重合活性との間に相関関係はみられなかった。しかし、銅(II)キレートの電子スペクトル(電荷移動吸収帯)とDPPHとの反応速度におよぼす置換基効果は重合活性と並行した。これらの事実は著者らが前報で提出した熱による錯体内電子移動によって生成した短寿命活性種とモノマーとの反応により重合が開始される機構を支持する。

1 緒 言

著者ら¹⁾はアセチルアセトンの3位の水素をジヒドロピラン環を含む置換基で置換した銅(II)キレートが著しく高い重合活性を示すことを見出し、先に報告した。つぎに、3位の置換基の影響を検討し、キレート環と共役する置換基の二重結合が銅(II)キレートの重合活性に顕著な役割を果していることを述べた²⁾。本報では、さらに多くの銅(II)キレートを合成し、キレートの構造と重合活性との関係について詳細な研究を行ない、銅(II)キレートの置換基の種類による重合活性のちがいが何に起因するかについて考察した。

すなわち、重合の活性化エネルギーと頻度係数、スチレン存在下における銅(II)キレートの分解速度、重合停止反応への寄与、銅(II)キレートの赤外吸収スペクトル($\nu_{\text{Cu-O}}$)、電子スペクトル、ポーラログラフ還元電位および2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル(DPPH)の消色速度におよぼす置換基の影響を検討した。その結果、ジヒドロピラン環を含む銅(II)キレートが高い重合活性を示す理由を明らかにすることができた。

また、前報(第8報)³⁾で、モノマーが存在しない場合、銅(II)キレートをベンゼン中で加熱してもキレートの分解は起こらないこと、およびピリジン添加効果などの実験結果より、銅(II)キレートの熱による錯体内電子移動で可逆的に生成する短寿命活性種がモノマーと反応し、重合を開始する機構を提出した。本報では、置換基効果の見地から重合開始機構を検討し、前報の開始機構を支持する結果を得たので報告する。

2 実 験

2.1 リガンドおよび銅(II)キレートの合成

3-アルケニルアセチルアセトンの合成は前報²⁾に示した方法に

*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11報)」とする。

*2 前報(第9報および第10報), K. Uehara, M. Tanaka, N. Murata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 3029, 3034 (1968).

*3 Kaku UEHARA, Takeaki MATSUMURA, Yuichi MURATA, 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) 上原 赫, 西 敏孝, 田村章雄, 村田二郎, 工化, 69, 591 (1966).

従って、ピペリジンを触媒とし6種のアルデヒドとアセチルアセトンを1:1モル比で反応させ、約40%の収率で対応する縮合反応生成物I~VIを得た。生成物はアセチルアセトンの3位の水素がエノール環と共役する二重結合を有する置換基で置換されたアセチルアセトン誘導体である。たとえば、

R; I: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$, II: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$,

なお、2-ホルミル-2,3-ジヒドロピランはアクロレインの二量化⁴⁾により、 Δ^3 -テトラヒドロベンズアルデヒドはブタジエンとアクロレインのDiels-Alder反応⁵⁾により合成した。その他のアルデヒドおよびアセチルアセトンは、市販品を再蒸留して使用した。

3-アルキルアセチルアセトンはMorganら⁶⁾およびMartinら⁷⁾に準じてアセチルアセトンのナトリウム塩とハロゲン化アルキルとの反応によってVII~XIIを合成した。

R: VII: CH_3 , VIII: CH_3CH_2- , IX: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
X: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, XI: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$,

I~XIIのリガンドのエタノール溶液と酢酸銅(II)の飽和水溶液

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

3) 上原 赫, 片岡仁孝, 田中 誠, 村田二郎, 工化, 72, 144 (1969).

4) 田村章雄, 上原 赫, 久保田義昭, 村田二郎, 工化, 67, 1566 (1964).

5) N. Chayanov, *J. Gen. Chem.* (USSR), 8, 460 (1938), [CA, 32, 7905 (1938)].

6) G. T. Morgan, A. E. Rawson, *J. Soc. Chem. Ind.*, 44, 462 (1925), [CA, 20, 192 (1926)].

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

液とを反応させることにより、銅(II)キレートの結晶が析出した。なお、これら銅(II)キレートをそれぞれ銅キレート I...と略記する。銅キレート I~IV はエタノール-水系で再結晶をくりかえして精製した。銅キレート VII~XII はベンゼンまたはベンゼン-リグロイン系で再結晶をくり返して精製した。

1,1,1-トリメチルアセチルアセトン(ピバリルアセトン)の銅(II)キレート XIII は Morgan ら⁸⁾の方法に従い、合成した。1,1,1-トリフルオロアセチルアセトンの銅(II)キレート XIV は市販のリガンドを Haszeldine ら⁹⁾に従ってキレート化し、ベンゼンから3回再結晶した。1位にキレート環と共役する二重結合を有するメタクリルアセトンの銅(II)キレート XV は、Despić ら¹⁰⁾の方法で合成し、エタノールから2回再結晶したのち、ベンゼン-リグロインからさらに2回再結晶した。アセト酢酸エチルの銅(II)キレート XVI およびアセチルアセトンの銅(II)キレート XVII は市販のアセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンと酢酸銅(II)から合成し、ベンゼン-リグロインから再結晶をくり返して精製した。

表 1 3-置換アセチルアセトンとその銅(II)キレートの性状

略号	リガンド			銅(II)キレート			
	沸	点	n_D^{25}	色	mp (°C)	C % (計算値)	H % (計算値)
I	81~84°C/14 mmHg		1.4845	緑	172	55.99(56.21)	6.48(6.48)
II	90~91°C/13	"	1.4796	"	142	57.83(58.44)	6.83(7.03)
III	140°C/3	"	1.5810	茶緑	150	67.25(67.01)	5.73(5.62)
IV	120~123°C/6	"	1.5339	緑	136	58.46(58.67)	6.24(6.07)
V	96~102°C/18	"	1.4650	"	150	58.29(58.44)	7.03(7.08)
VI	115~116°C/4	"	1.5234	"	149	64.30(64.62)	6.41(6.78)
VII	65~69°C/20	"	1.4369	灰色	195~197	49.75(49.73)	6.04(6.26)
VIII	73~76°C/18	"	"	"	203~204	52.86(52.90)	7.17(6.98)
IX	90~94°C/20	"	1.4470	"	215	55.57(55.55)	7.30(7.58)
X	98~120°C/18	"	1.4427	"	185	57.71(57.81)	8.25(8.09)
XI	88~90°C/21	"	1.4620	"	200	56.65(56.21)	6.40(6.48)
XII	125~128°C/5	"	1.5288	"	194	65.31(65.21)	5.91(5.92)
XIII				紫	188~189	55.96(55.55)	7.63(7.57)
XIV				青紫		32.15(32.49)	1.98(2.18)
XV				青緑		53.40(53.58)	5.73(5.78)
XVI				淡緑		44.83(44.78)	5.61(5.63)
XVII				青		45.36(45.88)	5.49(5.39)

アセチルアセトンの鉄(III)キレート, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ は、塩化鉄(III)水溶液をアセチルアセトンと振って合成した¹¹⁾。3-プロペニルアセチルアセトンの鉄(III)キレート, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{acac})_3$ は 3-プロペニルアセチルアセトン 6g を 100 ml のエタノールに溶かし、塩化鉄(III) 5g と酢酸ナトリウム 3g の水溶液を加えると赤紫色の沈殿が生成した。いずれの鉄(III)キレートもエタノール-水系から再結晶した。

$\text{Fe}(\text{acac})_3$: C% 51.12(51.01), H% 5.72(5.94)

$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{acac})_3$: C% 60.87(61.38), H% 7.12(7.07)

その他の試薬は既法に従って精製した。

2.2 重合方法および粘度測定法

スチレン(St)は市販品を常法により精製し、使用直前に再蒸留した。銅(II)キレートをスチレンに溶かして封管にとり、室

素置換したのち真空中に溶封した。恒温槽中で所定時間静置重合させたのち、内容物をメタノールに注ぎ、ポリマーを沈殿させた。ポリマーはメタノールでよく洗浄したのち、減圧下に乾燥した。えられたポリスチレンの $[\eta]$ は 30°C でトルエンを溶媒としてオストワルド粘度計にて測定した。ポリスチレンの平均重合度は次の粘度分子量式¹²⁾により算出した。

$$[\eta] = 1.2 \times 10^{-4} M^{0.71}$$

2.3 スペクトルおよび DPPH の消色速度測定法

銅(II)キレートの赤外吸収スペクトルは KBr 錠剤法にて、EPI-G 2 形日立回折格子赤外分光光度計を用いて測定した。電子スペクトルは EPS-2 型日立自記分光光度計を用いてクロロホルム溶液にて測定した。

加熱の前後でのスペクトル変化をしらべるために、ベンゼン溶液にスチレンを添加した系について、キレート溶液を高真空下(10⁻⁴ mmHg)で溶封した封管中で 70°C で加熱したのち、遠心分離機にかけ濁りを沈殿させ、封管をあけて直ちに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。すなわち、DPPH と銅キレートは凍結溶液中で著しく反応が加速される¹³⁾ので、まずキレート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、窒素置換後真空中に溶封し、所定温度の恒温槽中で反応させた。所定時間後封管を開き、直ちに上記分光計で、DPPH の 525 m μ の吸収強度を測定した。

2.4 ポーラログラフ還元半波電位の測定法

Lintvedt ら¹⁴⁾の方法に従って、島津ポーラログラフ R_p -50 形にて飽和甘こう電極を電解対極として $E_{1/2}$ vs S.C.E. を測定した。

3 結果および考察

3.1 銅(II)キレートの重合活性

銅(II)キレートの重合活性は 80°C での St の塊状重合速度によった。結果を表 2 に示す。

一般に、3 位の置換基にキレート環と共役する二重結合を有する銅(II)キレートは高い重合活性を示すが、ジヒドロピラン環を含む IV はとくに高い活性を示した。また、 β -フェニルエチニル置換体(以後スチリル置換体と称すことにする) III は速やかに褐色の還元銅を析出し、キレートの分解は起るが重合活性は認められなかった。3 位をアルキル置換した VII~XII は非置換体 XVII よりもかなり高い活性を示すが、このうちアリルおよびベンジル置換体は通常のアルキル置換体よりも低活性であった。

一方、1 位炭素の水素をキレート環と共役する二重結合を含む置換基で置換した XV はむしろ St の熱重合を抑制する作用を示す¹⁵⁾。1 位炭素の水素を全部メチル基で置換した XIII は低活性であった。また、1 位メチル基をエトキシ基で置換した XVI は 3-メチル置換体と同程度の高い活性を示した。なお、1,1,1-トリフルオロ置換体 XIV は熱重合を抑制する作用を示した。

8) G. T. Morgan, H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.*, 121, 922 (1922).

9) R. N. Haszeldine, W. K. R. Musgrave, F. Smith, L. M. Turton, *J. Chem. Soc.*, 1951, 609.

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

11) “化学大辞典”, 6, 473~474, 共立出版 (1963).

12) 尾山外茂男, 河原一男, 上田 実, 日化, 79, 727(1958).

13) K. Uehara, M. Tanaka, N. Murata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 3034 (1968).

14) R. L. Lintvedt, H. D. Russel, H. F. Holtzclaw, *Inorg. Chem.*, 5, 1603 (1966).

15) 大津隆行, 三崎敏一, 工化, 71, 2041 (1968).

表2 銅(II)キレートの St に対する重合活性
80°C, 銅キレート濃度, 0.0135 mol/l
塊状重合

No.	R	R'	重合活性 ^{a)} (%/hr)	$\nu_{\text{Cu-O}}$ (cm^{-1})	$E_1/2$ (vs S.C.E.) (volt)	λ_{max} (m μ)	ϵ_{max}	λ_{100} (m μ)	$\lambda_{100}-\lambda_{\text{max}}$ (m μ)
I	CH ₃ CH=CH-	CH ₃ -	6.17	464		312	23,400	465	153
II	CH ₃ CH ₂ CH=CH-	"	8.68	464	-0.51	312	24,500	468	156
III	-CH=CH-	"	0	460		313	37,600	518	205
IV	-CH-	"	11.80	467		312	20,300	468	156
V	-C=CH-	"	3.25	464		312	25,600	460	148
VI	-CH-	"	2.60	467		312	25,700	461	149
VII	CH ₃ -	"	1.72	466	-0.559 ¹⁴⁾	311	27,400	443	132
IX	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	"	1.73	465		312	27,100	444	132
X	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"	1.80	466		312	27,100	445	133
XI	CH ₂ =CH-CH ₂ -	"	1.13	464		309	30,300	439	130
XII	-CH ₂ -	"	1.21	465	-0.56	309	28,600	439	130
XIII	H	(CH ₃) ₃ C-	0.75	465	-0.600 ¹⁴⁾	299	22,900	426	127
XIV	"	CF ₃ -	0	445	-0.169 ¹⁴⁾	300	22,100	416	116
XV	"	CH ₂ =C- CH ₃	0	464	-0.43	319	25,100	437	118
XVI	"	C ₂ H ₅ O-	2.87	455		276	15,500	426	150
XVII	"	CH ₃ -	0	455	-0.49	297	25,100	420	123

a) 蒸重合を補正した値。VII~XVII は銅キレート濃度 0.0068 mol/l の値を 0.0135 mol/l まで外挿した値。

3.2 重合の活性化エネルギーおよび頻度係数

いくつかのキレートについて、重合のみかけの活性化エネルギー E_a および頻度係数 A_a を算出し、置換基の影響をしらべた。結果を表3に示す。

表3 銅(II)キレートによる St の重合のみかけの
活性化エネルギーおよび頻度係数^{a)}

銅(II)キレートの略号	重合活性 ^{b)} (wt%/hr)	E_a (kcal/mol)	A_a (l/mol·sec)
I	6.17	16.6	1.1×10^6
IV	11.80	16.0	7.7×10^5
VI	2.60	16.5	3.3×10^5
VII	2.75	19.4	2.2×10^7

a) $R_a = k[\text{C}]^{0.5}[\text{M}]^{1.5}$, $k = A_a e^{-E_a/RT}$ b) 表2のデータ

表3から、置換基の種類は重合反応の活性化エネルギーよりもむしろ、頻度係数に大きな差を与えることがわかる。とくに銅キレートVIの頻度係数が小さい。このように、キレートの置換基の種類によって頻度係数が非常に違うことは Bamford ら¹⁶⁾によって Mn(III)キレートについて見出されており、金属キレート開始の一つの特徴であるように思われる。

Szántó ら¹⁷⁾は AIBN 開始による酢酸ビニルの重合において、 $E_a = 20.1$ kcal/mol, $A_a = 1 \times 10^{10}$ l^{1/2}/mol^{1/2}·sec なる値^{*4}を報告している。銅キレートIVの 70°C での重合速度式は $R_p = k[\text{銅キレート}]^{0.5}[\text{St}]^{1.66}$ であり、モノマー次数 1.66 を 1.5 とみなすと、重合開始反応にモノマーが関与し生長および停止反応を、通常のラジカル生長機構および2分子停止と考えた速度式に一致する。したがって、銅キレートIVについては、全体の activation parameter E_a , A_a の AIBN 開始との差異は、重合開始反応の

parameter E_i , A_i の差異によるとみなしてよいと思われる。しかし、AIBN 開始と銅キレート開始では、それぞれ1次分解と2次反応であり、それらの A_i を比べることは意味にとぼしい。ところが、一般の2次反応の頻度係数は $10^9 \sim 10^{11}$ l/mol·sec であり、それに比べると銅キレート開始による重合反応の A_a ($10^5 \sim 10^7$ l/mol·sec) はかなり小さいと考えられる。

なお、3-フェニルアセチルアセトンの Mn(III)キレートによる重合開始反応の $E_i = 12.9$ kcal/mol, $A_i = 4.6 \times 10^4$ /sec と報告されている¹⁸⁾。

これら金属キレートによる重合反応の頻度係数に関する知見は開始機構を考察する際に十分考慮されなければならない。

3.3 St 存在下における銅キレートの分解速度と重合活性との関係

前報¹⁸⁾において、銅キレートII, IVおよびXの重合活性とメタノール中での銅キレートの分解速度、ならびにベンジキノン存在下での St の重合の誘導期間の長さが対応していることを述べた。しかしながら、メタノール中ではベンゼン溶液中と異なり、キレートの分解に溶媒が関与していると考えられる⁹⁾。また重合活性をもたないキレートについては、銅キレートの分解速度をベンジキノン添加による誘導期間の測定からは求めることができない。そこで、St 存在下における銅キレートの分解速度をその可視スペクトルより直接測定することを試みた。

銅キレートII, IIIおよびXについて St を含むキレートのベンゼン溶液を 70°C に加熱し、加熱の前後でのスペクトル変化をしらべた。結果を図1に示す。650 m μ 付近の銅(II)イオンの吸収が減少していることから、重合中に $\text{Cu}^{II} \rightarrow \text{Cu}^I$ の還元が起っていることは明らかである。

高い重合活性を示すIIとはほとんど活性の認められないIIIとで、650 m μ の吸光度の減少速度を比較した。結果を図2に示す。St

18) 上原 赫, 田中 誠, 村田二郎, 工化, 70, 1564(1967)。

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

17) I. Szántó, K. Gál, *J. Polymer Sci.*, 53, 33 (1961)。

*4 表3の A_a の dimension と異なるが、これは速度式が異なるためである。AIBN 開始では、 $R_p = k[\text{AIBN}]^{0.5}[\text{St}]^{1.0}$ であるから、 A_a の dimension は l^{1/2}/mol^{1/2}·sec となる。

図 1 St 存在下での銅(II)キレートの加熱の前後でのスペクトル変化

—: 加熱前 ---: 加熱後
(a) [銅キレート I] = 0.015 mol/l, [St] = 2.6 mol/l, 70°C, 30 時間
(b) [銅キレート III] = 0.0055 mol/l, [St] = 2.0 mol/l, 70°C, 4 時間
(c) [銅キレート X] = 0.015 mol/l, [St] = 2.6 mol/l, 70°C, 30 時間

図 2 St 存在下における銅キレートの分解速度におよぼす置換基の影響 (70°C), [St] = 2.0 mol/l

—○—: R = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ —●—: R = $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$

存在下ではスチリル置換体 (III) はプテニル置換体 (II) に比べて、その分解速度は著しく大であることがわかった。このことは 3 位にキレート環に共役する二重結合があるとキレートの分解は促進されるが、重合活性は必ずしもそれにともなって増大しないことを示している。

3.4 銅(II)キレートの重合停止反応への寄与

一般に、金属イオンはラジカルとレドックス反応を行ない、重合を停止する。とくにキレートのような錯イオンではリガンドの性質によって反応速度が大きく左右される¹⁹⁾。たとえば、 CuCl_2 は St のラジカル重合における理想的な重合禁止剤として作用する²⁰⁾のに反して、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ は St の重合に何らの影響をも示さないと報告されている¹⁷⁾。

そこで、表 2 で重合活性を示さなかった銅キレート III および XIV について活性が認められなかった原因が上に述べたレドックス反応による停止にあるか否かを検討した。すなわち、AIBN によって開始された St の重合にこれら銅キレートを添加しその影響をしらべた。結果を表 4 に示す。

キレート環と共役する二重結合をもつキレートのうち、重合活性を有するもの (I, IV) では重合速度が加速され、重合度がかなり低下することがわかった。しかるに、共役二重結合を飽和したプテニル置換体 (X) では重合度の低下はみられない。一方、重

表 4 AIBN-銅(II)キレート系による St の塊状重合

80°C, [AIBN] = 0.01 mol/l, [銅キレート] = 0.004 mol/l			
銅(II)キレート	重合速度 (wt%/hr)	$[\eta]^{30^\circ\text{C}}_{\text{トルエン}}$	$\bar{P}_n$
I	17.5	0.26	482
III	7.6	0.18	295
IV	19.0	0.29	554
X	17.1	0.35	730
XIV	16.5	0.34	700
なし(AIBNのみ)	16.6	0.35	730

合活性を示さなかった III と XIV のうち、III (スチリル置換体) は重合速度、重合度ともに著しい低下を示したが、XIV (トリフルオロ置換体) は、後述するように、ポーラログラフ還元半波電位 $E_{1/2}$ が小さいにもかかわらず、重合速度および重合度にごくわずかの減少が認められるにすぎない。大津ら¹⁶⁾は 1 位にキレート環と共役する二重結合をもつ XV は AIBN 開始による St および MMA の重合を抑制するが、二重結合を飽和した銅キレートは同じ条件下では抑制作用を示さないと報告している。

これらの結果より、St の重合ではポリマーラジカルが中心金属である銅(II)イオンと直接相互作用して停止するのではなく、リガンドの二重結合が停止反応に重要な役割をしているものと考えられる。同様にして、重合活性を有する銅キレートについても、リガンドの二重結合による停止反応が考えられ、それが銅キレートのみかけの重合活性に影響を及ぼしていることが予想される。

そこで、各キレートによる重合速度 R_p と生成ポリマーの重合度の逆数との関係をしらべた。一般に重合速度が大きくなると重合度が低下するので、比較に AIBN を用いた。AIBN のラインからのへだたりの大きいものほど、銅キレートによる停止が大きいことを示す。図 3 より、AIBN によって得られるポリマーと大体同じ重合度を与えるキレート (アルキル置換体 X) と AIBN に比べてかなり低重合度のポリマーを与えるもの (アルケニル置換体 I, II) とがあることがわかる。

図 3 種々の銅(II)キレートによる St の塊状重合における平均重合度の逆数と重合速度の関係 (80°C)

開始剤濃度 I, II, IV, VI は 0.0135 mol/l, X は 0.0068 mol/l

銅キレート I で重合度低下が相当大きいことがわかったので、このキレートについて若干の検討を行なった。 $1/\bar{P}_n$ と R_p をプロットすると図のような右上りの曲線を与えた。過酸化ベンゾイル (BPO) やクメンヒドロペルオキシドでも同じような曲線を与

19) E. Collinson, F. S. Dainton, B. Mile, S. Tazuke, D. R. Smith, *Nature*, 198, 26 (1963).

20) W. I. Bengough, T. O'Neill, *Trans. Faraday Soc.* 64, 1014 (1968).

図4 銅キレートIによるStの塊状重合における平均重合度の逆数と重合速度との関係

図5 銅キレートIの濃度の平方根と重合速度との関係 (80℃, St塊状)

えるが²¹⁾, その場合は開始剤への連鎖移動によって開始剤の誘発分解をひきおこし, 再開始する。銅キレートIの場合は図5に示すように重合速度は開始剤濃度の平方根に比例しないことから, 次式のような退化的な連鎖移動または後述する活性種[A]との一次ラジカル停止が起ると考えられる。

または

このような停止は, 結果的にはポリマーラジカルの電子がリガンドを経由して中心金属に移行していることになる。これは異種金属イオン間のレドックス反応にみられる ligand bridged electron transfer²²⁾ と対比される。

スチリル置換体Ⅲはこの型の停止および一次ラジカル停止がとくに大きいので, キレートの分解速度が大きいにもかかわらず, 重合活性を示さなかったと考えられる。

3・5 重合開始機構

金属キレートの赤外吸収スペクトルの M-O 伸縮振動の波数 ($\nu_{\text{M-O}}$) はキレート結合 (M-O) の強さに比例する²³⁾。銅キレートの $\nu_{\text{Cu-O}}$ を表2に示した。Cu-O 結合の強さと重合活性の間には直接的な関係は認められない。

金属塩によるビニル重合の開始機構として, モノマーから金属塩への電子移動により, 直接モノマーにカチオンラジカルを生成する機構が多く重合系 (たとえば, 銅塩によるアクリロニトリル²⁴⁾, ビニルピリジン²⁵⁾ および N-ビニルカルバゾール²⁶⁾ など) に適用されている。この場合, 銅塩は電子受容体であり, 電子親和 $\text{Cu}^{2+} + \text{M} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{M}^+$ 。

力の大きいものほど電子移動は起こりやすい。ポーログラフ還元半波電位 $E_{1/2}$ と電子親和力との間に直線関係が成立し²⁷⁾, $E_{1/2}$ の負値が小さいほど還元を受けやすい。表2に銅キレートの $E_{1/2}$ を併せ示した。 $E_{1/2}$ と重合活性は並行していない。このことは, モノマーから銅(II)イオンへの直接電子移動による開始の可能性が小さいことを示している。

表2に示すように, 銅キレートの $\pi-\pi$ 吸収帯の波長と重合活性との間には相関関係は認められない。しかしながら, 銅(II)キレートの色と重合活性の間に相関関係があって, 青→紫→灰色→緑の順に活性が高くなる。銅キレートの可視スペクトルを図6に示す。銅キレートの色のちがいは主として紫外部の $\pi-\pi$ 吸収帯のすその広がりとの差と考えられ, Ⅲを例外とするとすその広がり大きい順に重合活性が大になっている。すその広がり大きさを表わす目安として, 可視部の $\epsilon=100$ となる波長 λ_{100} と $\pi-\pi$ 吸収帯の極大波長 λ_{max} との差 $\lambda_{100}-\lambda_{\text{max}}$ を採り, 表2にその値をかかげた。

ある種のキレートは d-d, $\pi-\pi$ 吸収帯のほか, 金属の d レベルとリガンドの π レベルとの間の遷移による d- π 吸収帯 (電荷移動吸収帯) を示す。その波長は d-d と $\pi-\pi$ との間にあり, ししばしばそれらと重なるので明瞭なピークを観測できることは少ない²⁸⁾。したがって, 吸収の帰属には問題があるが, これらの銅キレートの紫外部から可視部にかけての吸収が電荷移動吸収帯であると考えられ, 紫外部からのすその広がり大きいものほど, リガンド→銅の電子遷移が容易になっているものと思われる。

鉄(III)キレートは独立した電荷移動吸収帯のピークをもつ²⁹⁾。

$\text{Fe}(\text{acac})_3$ と $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{acac})_3$ について重合活性と電荷移動吸収帯の波長との関係を表5に示す。リガンドから中心金属

23) K. Nakamoto, P. J. McCarthy, A. E. Martel, *ibid.*, 83, 1272 (1961).

24) M. Watanabe, H. Kiuch, *J. Polymer Sci.*, 58, 103(1962).

25) S. Tazuke, S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, 58, 103 (1962).

26) S. Tazuke, J. B. Tjoa, S. Okamura, *ibid.*, A-1, 5, 1911 (1967).

27) G. Briegleb, *Angew. internat. Edit.* 3, 617 (1964).

28) 坂口武一, 上野景平編, “金属キレート(II)”, 南江堂(1966), p. 77.

29) D. W. Barnum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 221 (1961); Y. Murakami, K. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 901 (1966).

21) 大津隆行, 竹本喜一, “ビニル重合実験法”, 共立出版(1960) p. 255.

22) E. S. Gould, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1318 (1964).

図 6 銅(II)キレートの可視スペクトル (クロロホルム中), キレート濃度=0.01 mol/l

1: XVII, 2: XI, XII, 3: VI, VII, IX, X, 4: V, VI, 5: I, II, IV, 6: III, 7: XIV, 8: XIII, 9: XV, 10: XVI

表 5 鉄(III)キレートの電荷移動吸収帯の $\lambda_{\max}$ と重合活性

鉄(III)キレート	$\lambda_{\max}$ (mμ)	重合活性 (70°C, 塊状)	
		キレート濃度 (mol/l·sec)	重合速度 (wt%/hr)
Fe(acac) ₃	437	0.005	0.26
Fe(CH ₃ CH=CH-acac) ₃	473	0.005	2.00

への電子遷移の容易なプロペニル置換体は Fe(acac)₃ よりもはるかに重合活性が高くなっている。

電荷移動吸収が十分長波長でおこるならば、恒久的なレドックス反応をさせるのに与えなければならないエネルギーも小さいと考えられる。このことは可視光線を吸収するほど低エネルギーに電荷移動吸収帯がある系では、自動的なレドックス反応がおりやすいことと関係づけられる³⁰⁾。

この電子スペクトルと重合活性との関係は、重合開始が熱による錯体内電子移動 (リガンド→中心金属) によっておこるという前報 (第8報)⁹⁾ の考え方を支持する。

開始機構を考える上に興味あるもう一つの事実として、DPPH の消色速度に及ぼす置換基効果と重合活性との相関関係があげられる。表6に示すように、一般的な傾向として、重合活性の大きいものほど速やかに消色し、重合活性の認められない銅キレート XIV (トリフルオロ置換体) は DPPH を消色しない。また III (スチリル置換体) は速やかに DPPH を消色する。これらの事実および消色速度におよぼす DPPH 濃度依存性が小さい¹³⁾ ことは、前報の熱による錯体内電子移動を裏づけている。

表 6 銅(II)キレートと DPPH との反応速度 (ベンゼン中)

略号	[銅キレート] (mol/l × 10 ⁴)	[DPPH] (mol/l × 10 ⁴)	温度 (°C)	反応速度 (mol/l·sec × 10 ⁹)
I	0.5	0.6	25	3.8
II	"	"	"	2.5
III	"	"	"	2.6
IV	"	"	"	1.6
V	"	"	"	1.3
VI	"	"	"	0.5
IX	"	"	"	0
X	"	"	"	"
XI	"	"	"	"
XII	"	"	"	"
XIV	"	"	"	"
XVII	"	"	"	"
V	"	"	50	4.4
X	"	"	"	0
IX	10.0	"	70	2.3
X	"	"	"	2.6
XI	"	"	"	1.1
XII	"	"	"	1.3
XIV	"	"	"	0
XVII	"	"	"	0.2
なし	—	"	"	0

短寿命活性種 [A] は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が再びもとの位置にもどり、したがって正味の化学反応を起さない。

DPPH は活性種 [A] と反応して消色すると考えると実験結果をよく説明する。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。この短寿命活性種とモノマーとが反応する有効衝突の確率は小さいと考えられ、重合反応の頻度係数が小さいことに一致する。このことは重合速度式におけるモノマー次数が1次よりも高次に表わされる^{31,32)}ことを満足する。

また、活性種 [A] とモノマーとの反応性に大きなちがいがあると考えられ、ジヒドロピラン環を含む銅キレート N とシクロヘキセン環を含む銅キレート M とで、活性化エネルギーがほぼ等しいにもかかわらず、重合活性に大きな差を生じている原因になっているものと思われる。活性種 A とモノマーとの反応性は次報のモノマーに対する選択性とも関連する。

ジヒドロピラン環を含む銅キレート N がとくに高い活性を示す原因として、活性種の生成が容易であって且つ、生成した活性種が St に対して active であることと、比較的銅キレートによる停止を受けにくいことがあげられる。

(昭和 43 年 10 月, 第 17 回高分子討論会講演)

30) L. E. Orgel (小林 宏訳), “遷移元素の化学”, 岩波書店 (1968), p. 98.

31) 上原 赫, 西 敏孝, 松村武明, 田村章雄, 村田二郎, 工化, 71, 1067 (1968).

32) 大津隆行, 西川幸利, 青木修三, 工化, 71, 1067 (1968).