α - および β -置換アセチルアセトン銅 (II) キレートによるビニル重合の開始機構^{*1,2}

(昭和 44 年 4 月 16 日 受理)

西川 幸利・大津 隆行^{*3}

α - および β -置換アセチルアセトンを合成し、その銅 (II) キレートによるメタクリル酸メチルの重合を、60°C、塊状で行なった。 α -位にメチルおよびフェニル基を導入した場合には、重合活性は増大し、またフェニル置換体についてはつぎのような順であった： p -CH₃O > p -H > p -CH₃ > p -Cl。一方、 β 位に置換基を導入した場合には、つぎの順であった： C_2H_5O > CH_3 > C_6H_5 。このような重合活性におよぼす置換基の効果は、主として置換基の I 効果と生成リガンドラジカルの安定性によって理解された。

また、これらキレートによる開始機構をさらに明らかにするためにアセト酢酸エチル銅 (II) キレート ([Cu(eacac)₂]) によるスチレンの重合 (60°C) を動力学的に研究した。ベンゼン中では重合速度 (R_p) は次式で表わされた： $R_p = k[Cu(eacac)_2]^{0.5}[St]^{1.9}$ 。

ベンゼン以外の他の溶媒を用いた場合には、 R_p に対するみかけのモノマー次数は 1.3 から 2.4 まで変化した。このことは、開始過程においてキレートとモノマーあるいは溶媒との間での錯体形成が重要であることを示している。得られた置換基効果ならびに動力学的結果から、金属キレートによるビニル重合の開始機構について考察した。

1 緒 言

アセチルアセトンおよびその誘導体の金属キレートによるビニル重合については、最近多くの報告がある。著者らの研究室¹⁾においても、アセチルアセトンの β 位に不飽和基を導入したメタクロイルアセトン銅 (II) キレートは、メタクリル酸メチル (MMA) の重合にまったく活性を示さず、むしろ禁止効果を有することを認めた。一方、上原²⁾ は、アセチルアセトンの α -位に不飽和基を導入した銅 (II) キレートのスチレン (St) および MMA の重合活性は、無置換のものは比べて大きく増大することを認めている。また、Kastning ら³⁾ は、アセト酢酸エチル、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンなどアセチルアセトンの β 位のメチル基をエトキシ基、フェニル基で置換した Mn (III) キレートの St の重合活性におよぼす効果を検討し、エトキシ基の場合には活性が増大するのに対し、フェニル基の場合には活性が減少することを認めている。

本研究では、このような置換基の種類および位置による重合活性の違いをより明らかにする目的で、 α - および β -位にフェニル基および p -置換フェニル基などを導入し、その銅 (II) キレートについて検討した。

また、前報^{4,5)} でアセチルアセトンマンガン (III) キレートおよびアセト酢酸エチル銅 (II) キレート [Cu(eacac)₂] による MMA の重合でみかけのモノマー次数が 1 より大きくなることを報告したが、この点はこれら金属キレート開始剤による開始機構と関係するので、St の重合についてさらに検討した結果についても報告する。

2 実 験

2.1 銅 (II) キレートの合成

アセチルアセトン銅 (II) キレート 市販品 (ドータイ試験薬) を用いた。mp 228~229°C (文献値⁶⁾ 230°C)。

α -メチルアセチルアセトン銅 (II) キレート アセチルアセトン (0.5 mol), ヨウ化メチル (0.8 mol), 無水炭酸カリウム (0.6 mol) をアセトン中で 22 時間還流し、 α -メチルアセチルアセトン (0.23 mol) (bp 86~89°C/50 mmHg) を得た。これをエタノール中でテトラアンミン銅 (II) 硝酸塩によりキレート化し、無水エタノールから再結晶した。収量 0.052 mol, mp 217~218°C (分解)。分析値 C: 49.19, H: 6.32% (計算値 [C₁₂H₁₈O₄Cu] C: 49.74, H: 6.22%)。

α -フェニルアセチルアセトン銅 (II) キレート ベンズアルデヒド (1.5 mol), ニトロエタン (1.5 mol), n -ブチルアミン (7.5 ml) をアルコール中で 8 時間還流し、1-フェニル-2-ニトロプロペンを得た。このもの (0.3 mol), 鉄粉 (0.72 g 原子), 塩化第二鉄 (0.3 g) を水中で濃硫酸を徐々に滴下しながら、5~6 時間還流した。ついで、反応液を水蒸気蒸留に付し、減圧蒸留し、フェニルアセトンを得た：bp 88~89°C/8 mmHg (文献値⁷⁾ bp 215~216°C/760 mmHg)。このもの (0.5 mol), 無水酢酸 (1 mol) を氷浴により冷却しながら、三フッ化ホウ素ガスを徐々に 2~3 時間吹込み飽和させた。反応混合物を水蒸気蒸留し精製した。キレート化ならびにその再結晶は、 α -メチルアセチルアセトン銅 (II) キレートの場合と同様に行なった：収量 0.118 mol, mp 224°C (文献値⁸⁾ 222~224°C)。

α - p -アニスアセチルアセトン銅 (II) キレート 上記と同様に、 p -アニスアルデヒド (0.88 mol) より、1- p -アニス-2-ニトロプロペン (bp 145~150°C/2 mmHg) を経て、 p -アニスアセトン (0.23 mol) (bp 135~140°C/10 mmHg) を得た。ついで、このもの (0.23 mol), 無水酢酸 (0.46 mol), p -トルエンスルホン酸一水和物 (0.07 mol) の混合物に、三フッ化ホウ素ガスを飽和させた。0.016 mol の α - p -アニスアセチルアセトン (154°C/3 mmHg) を得、これを酢酸銅水溶液によりキレート化し、エタノールから

- 3) E. G. Kastning, H. Naarmann, H. Reis, Ch. Berding, *Angew. Chem.*, 77, 313 (1965).
- 4) 大津, 南井, 西川, *J. Macromol. Sci.*, A2, 905 (1968).
- 5) 大津, 西川, 青木, 工化, 71, 1067 (1968).
- 6) R. P. Dryden, A. Winston, *J. Phys. Chem.*, 62, 635 (1958).
- 7) H. B. Hass, A. G. Susie, R. L. Heider, *J. Org. Chem.*, 15, 8 (1950).
- 8) J. T. Adams, C. R. Hause, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 284 (1945).

*1 本報を「金属を含む重合開始剤系 (第 19 報)」とする。

*2 前報 (第 18 報), 青木, 久保田, 大津, *J. Polymer Sci.*, A-1, 印刷中。

*3 Yukitoshi NISHIKAWA, Takayuki OTSU 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, 三崎, 工化, 71, 2041 (1968).

2) 上原, 松村, 西, 田村, 村田, 工化, 69, 2027 (1966).

再結晶した: mp 232~234°C; 分析値 C: 60.41, H: 5.62% (計算値 $[C_{24}H_{26}O_6Cu]$ C: 60.81, H: 5.52%)。

α -*p*-トリルアセチルアセトン銅 (II) キレート トルエンのクロルメチル化によって得た *p*-キシリルクロリド (0.81 mol) のアルコール溶液をシアン化ナトリウム水溶液に徐々に滴下しながら 12 時間還流した。0.65 mol の *p*-キシリルニトリル (95°C/3 mmHg) を得、このもの (0.65 mol) と氷酢酸 86 ml, 濃硫酸 86 ml, 水 86 ml の混合物を 1 時間還流し, 0.35 mol の *p*-トル酢酸を得た。このもの (0.33 mol) と無水酢酸 (0.8 mol), 酢酸ナトリウム (0.29 mol) の混合物を 18 時間還流したのち, 0.22 mol の *p*-トルアセトン (115°C/5 mmHg) を得、このもの (0.2 mol) を上記と同様にアセチル化し, α -*p*-トルアセチルアセトン (0.06 mol) (100°C/1 mmHg) を得た。キレート化および再結晶は, 上記と同様に行なった: mp 257~257.5°C; 分析値 C: 65.19, H: 6.08% (計算値 $[C_{24}H_{26}O_4Cu]$ C: 65.22, H: 5.93%)。

α -*p*-クロルフェニルアセチルアセトン銅 (II) キレート *p*-クロルベンジルクロリド (0.31 mol) より上の場合と同様に, *p*-クロルフェニルアセトニトリル (105~110°C/2 mmHg), *p*-クロルフェニル酢酸 (mp 103°C), *p*-クロルフェニルアセトン (120~130°C/2 mmHg) を経て, α -*p*-クロルフェニルアセチルアセトン (0.1 mol) を得た。キレート化, 再結晶は上と同様に行なった: mp 248~249°C; 分析値 C: 54.67, H: 4.16% (計算値 $[C_{22}H_{20}O_4Cl_2Cu]$ C: 54.74, H: 4.59%)。

ベンゾイルアセトン銅 (II) キレート ベンゾイルアセトンの市販品 (和光純薬) から上の場合と同様にキレート化し, ついて再結晶した: mp 196°C (文献値⁹⁾ 195~196°C)。

ジベンゾイルメタン銅 (II) キレート ジベンゾイルメタンの市販品 (東京化成) を上記と同様にキレート化し, ベンゼンより再結晶した。mp 293.5~301°C (文献値¹⁰⁾ 294~301°C)。

Cu(eacac)₂ 前報⁵⁾ 同様に合成し, クロロホルムより 3 回再結晶した: 190~192°C (文献値¹¹⁾ 192~193°C)。

2.2 その他の試薬

モノマー, 溶媒は常法どおり, 精製, 脱水したものをを用いた。

2.3 重合操作

前報^{4,5)} と同様に封管中でふりまぜながら行なった。ただし, 光の影響を避けるため光遮断下で重合した。

2.4 ポリマーの平均重合度

生成ポリマー (PMMA) の極限粘度 ($[\eta]$) は, 30°C, ベンゼン溶液の粘度を測定し, 次式¹²⁾ を用いて数平均重合度 ($\bar{P}_n$) を算出した。

$$\bar{P}_n = 3.205 + 1.37 \log [\eta]$$

3 結果と考察

3.1 銅 (II) キレートのリガンドの構造と MMA の重合開始活性

3.1.1 α -置換基の効果 種々の α -置換アセチルアセトン銅 (II) キレートによる MMA の塊状重合における時間-重合率関

係を図 1 に示す。いずれの場合にも重合は誘導期を与えず, 直線的に進むことがわかる。 α -メチルアセチルアセトン銅 (II) キレートは MMA に対する溶解度が小さく, 図 1 の条件下では均一系で重合できなかったため, 濃度を低くして行なった。このようにして時間-重合率曲線の勾配より求めた重合速度 (R_p) を表 1 にしめす。

図 1 α -置換アセチルアセトン銅 (II) キレートの MMA に対する重合活性 (60°C)

塊状, [銅 (II) キレート] = 1×10^{-3} mol/l
 α -置換基: *p*-CH₃OC₆H₄ (A), C₆H₅ (B), *p*-CH₃C₆H₄ (C),
p-ClC₆H₄ (D), H (E)。

表 1 α -置換アセチルアセトン銅 (II) キレートの MMA の重合活性 (60°C)

α -置換基	銅(II)キレート濃度 (mol/l)	重合速度 (%/hr)	みかけの活性化エネルギー (kcal/mol)
H	1.00×10^{-3}	0.09	14.7
	3.45×10^{-4}	0.14	
CH ₃	3.45 "	0.32	14.7
C ₆ H ₅	1.00×10^{-3}	1.40	7.8
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	"	2.40	—
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	"	0.91	—
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	"	0.60	—

表 1 より, アセチルアセトンの α -位にメチルあるいはフェニル基の入った銅 (II) キレートでは, この順に活性の増大することがわかる。フェニル基の導入による活性の増大は, 上原ら²⁾ により不飽和基を α -位に入れた場合に認められていることと一致する。

また, 表 1 より α -フェニルアセチルアセトンの *p*-位に置換基を導入した場合には, つぎの順に, 重合開始活性の増大がみられる。

一般に, 電子供与性基が入ると活性は増大し, 電子受容性基が入ると低下することがわかる。すなわち, *p*-置換基が電子を供与することによって中心金属の電子密度が増大し, Me-O 結合のホモリシスを容易にすると考えられる。さきにも述べた α -メチル基の効果も同様に理解される。

図 2 に, 50~80°C の温度で得られた R_p のアレニウスプロットをしめす。この図から全重合反応のみかけの活性化エネルギーとして表 1 のような値が得られた。 α -フェニルアセチルアセト

9) W. Wislicenus, W. Stöber, *Ber.*, 35, 539 (1902).

10) F. J. Pond, H. J. York, B. L. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 23, 789 (1901).

11) W. Wislicenus, *Ber.*, 31, 3154 (1898).

12) F. P. Mayo, R. A. Gregg, N. S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1061 (1951).

図 2 R_p と重合温度との関係

塊状, [銅(II)キレート] $=3.45 \times 10^{-4}$ mol/l
銅(II)キレート: α -フェニルアセチルアセトン銅(II)キレート(A),
 α -メチルアセチルアセトン銅(II)キレート(B),
アセチルアセトン銅(II)キレート(C).

銅(II)キレートの活性化エネルギーの小さいことが注目される。

3.1.2 β -置換基の効果 種々の β -置換アセチルアセトン銅(II)キレートによる MMA の塊状重合の結果を図 3 にしめす。この場合にも、時間-重合率関係は直線となる。表 2 に β -置換基と重合速度との関係をしめす。

図 3 β -置換アセチルアセトン銅(II)キレートの MMA に対する重合活性 (60°C)

塊状, [銅(II)キレート] $=1 \times 10^{-3}$ mol/l.
 β, β' -置換基: C_2H_5O , CH_3 (A), CH_3 , CH_3 (B), C_6H_5 , C_6H_5 (C),
熱重合 (D), C_6H_5 , CH_3 (E).

表 2 β -置換アセチルアセトン銅(II)キレートの MMA の重合活性

β, β' -置換基	銅(II)キレート濃度 (mol/l)	重合温度 (°C)	重合速度 (%/hr)
CH_3 , CH_3	2.06×10^{-2}	80	1.20
	1.00×10^{-3}	60	0.09
	3.45×10^{-4}	"	0.14
CH_3 , OC_2H_5	1.00×10^{-3}	"	0.30
CH_3 , C_6H_5	1.00×10^{-3}	"	0.06
CH_3 , $CH_2C^*CH_3$	1.00×10^{-1}	"	0.01
CH_3 , $(CH_3)_2CH^*$	2.02×10^{-2}	80	1.01
	1.00×10^{-1}	60	0.47
	1.00×10^{-3}	"	0.09
C_6H_5 , C_6H_5	-	-	0.07

* 前報¹⁾の結果

β -位のメチル基をフェニル基で置換した場合には、重合活性をほとんど示さない。このことは、 α -フェニル基置換の効果と対称的である。この違いは、Me-O 結合のホモリシスによって生成したリガンドラジカルの安定性によって説明することができる。すなわち、 α -フェニル基は共役安定化に関与できるが、 β -フェ

ニル基では関与できない。このことは、不飽和基を α -位に入れると活性を増すが²⁾、 β -位に入れる (メタクリルアセトン銅キレート¹⁾) とまったく活性を示さないことと符合する。

また、 β -メチル基をエトキシ基で置換すると、活性は増大し、イソプロピル基で置換すると活性に大きな変化はみられない。このことは、 α -置換と同様に β -置換基の I 効果で理解できる。

このようにアセチルアセトン金属キレートの開始活性におよぼす α - および β -位の置換基効果は、主として I 効果と生成リガンドラジカルの安定性といった静的因子によって理解されたが、実際には反応媒体や被反応物 (溶媒, モノマーなど) の影響も重要となるであろう (後述)。たとえば, Arnett ら¹³⁾ によって、鉄(III)キレートの自動酸化における酸素吸収速度について、上記のリガンド効果と逆の結果が報告されている。

3.2 $Cu(eacac)_2$ によるスチレンの重合

3.2.1 温度の効果 R_p におよぼす温度の影響を調べるために、 $Cu(eacac)_2$ による St の塊状重合を行なった。アレニウスプロットを図 4 に示す。直線の勾配よりみかけの活性化エネルギーとして 18.1 kcal/mol が求められた。前報^{4,5)} で指摘したように $Cu(eacac)_2$ が生長過程に関与せず、生長および停止の活性化エネルギーが通常のラジカル重合と同じ値をもつならば¹⁴⁾、開始反応の見かけの活性化エネルギーとして 23.0 kcal/mol と求められた。この値は、アゾビスイソブチロニトリルの分解の活性化エネルギーに比べると小さい値である。

図 4 R_p におよぼす温度の影響
 $Cu(eacac)_2$: 3.11×10^{-2} mol/l, 塊状

3.2.2 添加物の効果 St の塊状重合における添加物の収率におよぼす影響を表 3 に示した。

アセト酢酸エチルおよび四塩化炭素を少量添加すると、わずかに (~ 1.5 倍) 加速が認められた。四塩化炭素によるこのような

表 3 添加物の効果 (60°C)

$Cu(eacac)_2$: 25 mg, St: 5 ml, 添加物: 0.2 ml, 15 hr 重合)

添加物	収率 (%)
	13.3
アセト酢酸エチル	21.2
四塩化炭素	21.4
ベンジルクロリド	13.1

- 13) E. M. Arnett, F. Freiser, M. A. Mendelsohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2482 (1962).
- 14) M. S. Matheson, E. E. Auev, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1700 (1951).

効果は、すでに上原ら¹⁵⁾によっても指摘されている。また、著者らは、塩化アシルなどの添加物が、MMA, St の重合に対し、大きな添加物効果を有することを見出したが、詳細は次回に報告する予定である。

3・2・3 重合速度と開始剤濃度の関係 60°C での St の塊状重合における時間-重合率曲線を図 5 に示す。この場合にも、重合

図 5 時間-重合率曲線 (60°C), 塊状
[Cu(eacac)₂]: 4.66 (A), 3.11 (B), 2.33 (C), 1.55 (D),
0.78 (E) $\times 10^{-2}$ mol/l

図 6 R_p の開始剤濃度依存性

図 7 重合度の重合速度依存性

は誘導期を示さず、直線的に進むことがわかる。図 5 より求めた R_p と開始剤濃度との関係を図 6 に示す。

図 6 より R_p は Cu(eacac)₂ の 0.5 次 に比例することが示された。したがって、メタクリル酸メチルの場合⁹⁾と同様に、重合はラジカル的に進み、停止が 2 分子的に起こることがわかる。

また、Tobolsky ら¹⁶⁾の取扱いに従って、Cu(eacac)₂ 開始剤への連鎖移動定数を求めた。 $1/\bar{P}_n$ と R_p とのプロットを図 7 に示す。このプロットの切片、すなわち、モノマーへの連鎖移動定数 (6×10^{-5}) は文献値¹⁶⁾と一致し、さらにプロットがほぼ直線となることから、開始剤への連鎖移動定数はほぼゼロであることがわかる (なお、勾配は 16.5 となり、文献値 (12.3) とほぼ一致する)。

3・2・4 重合速度とモノマー濃度の関係

a) ベンゼン中での重合 60°C, ベンゼン中での時間-重合率曲線を図 8 に示す。この場合にも、誘導期なしの直線関係がみられ、 R_p とモノマー濃度の関係を求めると図 9 のようになる。

図 8 時間-重合率曲線 (60°C)
[Cu(eacac)₂] = 3.11×10^{-2} mol/l, ベンゼン中
[St] = 8.70 (A), 6.96 (B), 5.22 (C), 3.48 (D), 1.74 (E) mol/l

図 9 R_p のモノマー濃度依存性

図 9 より、 R_p は St 濃度の 1.9 次 に比例することが示された。この値はアゾビスイソブチロニトリルによる St の重合の場合のモノマー次数 (~ 1.0)、および Cu(eacac)₂ によるメタクリ

15) 上原, 西, 松村, 田村, 村田, 工化, 70, 755 (1967)

16) B. Baysal, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, 8, 529 (1952).

ル酸メチルの重合の場合の次数 (1.4) より高次である。また、上原ら¹⁷⁾ によってジヒドロピラン環を含む β -ジケトン銅 (II) キレートによる St の重合 (80°C, 溶媒はベンゼンおよびトルエン) で 1.8 次と求められており、本結果と一致している。

つぎに、100°C, ベンゼン中で重合を行なった結果を図 10 に示す。この図より、 R_p は St 濃度の 1.7 次に比例し、60°C の次数より低下することがわかる。

図 10 R_p のモノマー濃度依存性 (100°C)

b) ベンゼン以外の溶媒中での重合 つぎに、ベンゼン以外の溶媒 (表 4 参照) について、60°C で St の重合を行なった。このさいの時間-重合率曲線より求めた R_p と St 濃度との関係を図 11, および図 12 に示す。

図 11 R_p のモノマー濃度依存性 (60°C)

A: ブロムベンゼン, B: クロルベンゼン, C: ベンゼン, D: アニソール

図 9~12 の結果より、 R_p に対する見かけのモノマー濃度依存性をまとめると表 4 のようになる。モノマー次数は重合温度および溶媒によって変化するが、いずれも高次であることが特徴である。なお、比較のために他の研究者によって得られた値および前報^{4,5)} において得た値も示した。ベンゼン、トルエンおよびヘプタンなどの無極性あるいはそれに近いような溶媒中での結果を比較すると、銅 (II) キレートにより St の重合を行なった場合には、一般に、アセチルアセトンマンガン (III) キレート ($Mn(acac)_3$) の場合より高次の値が得られることがわかる。

図 16 R_p のモノマー濃度依存性 (60°C)

A: アセト酢酸エチル, B: ベンゼン, C: 酢酸エチル, D: クロロホルム

表 4 種々の溶媒中における重合速度のモノマー濃度依存性

開 始 剤	モノ マー	溶 媒	重合 温度 (°C)	みかけの モノマー 次数
$Cu(eacac)_2$	St	ベンゼン	100	1.7
"	"	"	60	1.9
"	"	ブロムベンゼン	"	1.3
"	"	クロルベンゼン	"	1.8
"	"	アニソール	"	2.3
"	"	酢酸エチル	"	2.2
"	"	クロロホルム	"	2.3
"	"	アセト酢酸エチル	"	1.5
ジヒドロピラン環を含むアセチルアセトン銅(II)キレート ¹⁷⁾	"	ベンゼンおよびトルエン	80	1.8
$Cu(eacac)_2$ ⁵⁾	MMA	ベンゼン	60	1.4
$Mn(acac)_3$ ¹⁸⁾	St	トルエン	80	1.5
" ¹⁸⁾	"	酢酸エチル	"	1.2
" ¹⁹⁾	"	ヘプタン	110	1.3
" ²⁰⁾	"	ベンゼン	70	1.9
" ¹⁸⁾	MMA	"	80	1.5
" ¹⁸⁾	"	酢酸エチル	"	1.25
" ⁴⁾	"	ベンゼン	60	1.44

3・2・5 重合開始機構 $Cu(eacac)_2$ による St の重合において、開始剤濃度次数が 0.5 次であることから、重合がラジカル的に進み、停止が 2 分子的に起こっていることは明らかである。この結果は、前報⁵⁾ で MMA について観察した結果と一致する。

しかしながら、このような金属キレートによる重合において、みかけのモノマー次数が通常の開始剤によるラジカル重合に比して、高次に表われることが特徴である (表 4)。このことは開始過程において $Cu(eacac)_2$ 開始剤とモノマー間の錯体形成が、重要な役割を果していることを示唆する。また、Bamford¹⁸⁾ は $Mn(acac)_3$ によるビニル重合で、モノマー次数が溶媒によって 1~1.5 次の間で変化することを認め、 $Mn(acac)_3$ 中の Me-O 結合の予備解離過程を仮定し、ついでモノマーあるいは溶媒の競走反応によって開始ラジカルが生成すると推定しているが、この機構ではモノマー次数が 1.5 次以上になることを説明できない。

一般に、アセチルアセトン金属キレート ($Me(acac)_x$) がある種の溶媒と錯体を形成することが知られており²¹⁾、上原ら²²⁾は、

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

19) 井沢, 清水, 久保, 東曹研報, 10, 123 (1966).

20) 上原, 片岡, 田中, 村田, 工化, 72, 754 (1969).

21) B. L. Belford, M. Calvin, G. Belford, *J. Chem. Phys.*, 26, 1165 (1957).

22) 上原, 西, 片岡, 村田, 工化, 70, 1945 (1967).

17) 上原, 西, 松村, 田村, 村田, 工化, 70, 191 (1967).

Me(acac)_x からのリガンド開始ラジカル生成に対してこのような効果を考えている。本研究の場合にも、用いた溶媒あるいはモノマーと Cu(eacac)₂ の錯体生成の可能性が期待され、実験的にも紫外スペクトルでわずかな変化が認められたが、定量的に解析することはできなかった。しかし、Me(acac)_x は無溶媒では、約 150°C の高温まで分解が起こらないにもかかわらず²³⁾、モノマーの存在下においては、溶媒の存在あるいは不在でかなり容易にラジカル重合の起こることは、ラジカル生成過程で金属キレートとモノマーとの間で錯体を形成することによって、金属キレートの Me-O 結合のホモリシスが起り易くなると考えねばなるまい。このことは、さきのべた α-フェニルアセチルアセトン銅(II) キレートの *P* 位に電子供与性の置換基を導入したとき、あるいは α, β 位に電子供与性基を入れたとき (3・1・1 および 3・1・2 参照) 重合開始活性が増大することと符合する。

このような観点より、Me(acac)_x による重合開始機構はつき

(I)

(II)

- 23) R. G. Charles, M. A. Pawlikowski, *J. Phys. Chem.*, **62**, 440 (1958); J. Von Hoene, R. G. Charles, W. M. Hickam, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1098 (1958).

のように表わすことができるだろう。ただし、S はモノマーあるいは溶媒 (添加物を含む) を示す:

ここで、I および II はモノマーあるいは溶媒が金属キレートの中心金属に配位した錯体を示すが、それらの生成の平衡定数 (*K*₁ および *K*₂) はきわめて小さい。また、式 (3) および (4) の開始ラジカルとしては I あるいは II 中の少なくとも一つの S がモノマー (M) であるときには、リガンドと結合したモノマーラジカル、 $(\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array})_2-\text{CH}-\text{M} \cdot$ あるいは $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ || \\ \text{CH} \end{array}=\text{C}-\text{O}-\text{M} \cdot$ が、また S が溶媒であるときには、リガンドラジカル、 $(\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array})_2-\text{CH} \cdot$ $\longleftrightarrow$ $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ || \\ \text{CH} \end{array}=\text{C}-\text{O} \cdot$ が生成すると推定される。このように考

えると S がモノマーであるか溶媒であるかによってモノマー次数が 1 から 2.5 次まで変化することを説明することができ、またモノマー次数の変化 (表 4) がモノマーの種類、金属キレートの金属の種類とリガンドの構造、重合温度、溶媒などに依存することが理解される*4。上記と同様な機構によるモノマー次数の変化は、田附ら²⁴⁾によって酢酸銅による 4-ビニルピリジンの重合に対しても仮定されている。

なお、本研究に協力された藤沢一夫氏 (現和光純薬株式会社) に感謝します。

(昭和 43 年 4 月, 第 20 回日本化学会第 21 年会で発表)

*4 表 4 での溶媒による次数変化の詳細は目下研究中である。

- 24) 田附, 岡村, *J. Polymer Sci.*, A-1, **4**, 141 (1966).

塩化金(III) 酸ナトリウムを増感剤とする *N*-ビニルカルバゾールの光重合

(昭和 44 年 4 月 16 日 受理)

田 附 重 夫・浅 井 道 彦・岡 村 誠 三^{*1}

塩化金(III) 酸ナトリウム (Au^{III}) を増感剤として *N*-ビニルカルバゾール (VCZ) はニトロベンゼン中で迅速なカチオン光重合がおこる。単色光照射装置を使用し重合速度 (*R*_p) について、254, 313, 365, 437, 548 mμ の波長依存性を求め、さらに 437 mμ の光照射下の速度論を検討した。*R*_p に関してつぎの関係がえられた。

$$R_p \propto I_0^{0.46} [\text{Au}^{III}]_0^{0.50} [\text{VCZ}] \exp \left\{ -\frac{k}{2} [\text{VCZ}]_0 \right\} \quad I_0: \text{入射光強度}, k: \text{定数}$$

重合系に存在する 4 種の光吸収種のうち Au^{III} に分配吸収された光子 (*I*_{Au^{III}}) のみが重合開始に有効とし Beer の法則にもとづいて *I*_{Au^{III}} を算出し同時に *R*_p ∝ *I*_{Au^{III}}^{1/2} [VCZ] と仮定して上の異常な速度式を解釈した。*k* に物理的な意味を与え、吸収スペクトル測定によりその妥当性を示した。また重合機構について簡単な考察を加えた。

1 緒 言

従来の光重合は主としてラジカル重合を中心として研究が進められ、イオン重合についてはほとんど注意が向けられなかった。しかし最近典型的なラジカル機構では説明できない光重合の系が二、三報告された。例えば硝酸ウラニルによる β-プロピオラク

トンの光重合¹⁾、トリエチルアルミニウムによるメタクリル酸メチルあるいはアクリル酸メチルの光重合²⁾、有機電子受容体-供与体系の光重合³⁾ などがある。

N-ビニルカルバゾール (VCZ) は種々の有機電子受容体または

- 1) M. Sakamoto, K. Hayashi, S. Okamura, *Polymer Letters*, **3**, 205 (1965).
- 2) P. E. M. Allen, B. A. Casey, *Europ. Polymer J.*, **2**, 9 (1966).
- 3) S. Tazuke, *Adv. Polymer Sci.*, **6**, 321 (1969),

*1 Shigeo TAZUKE, Michihiko ASAI, Seizo OKAMURA 京都大学工学部高分子化学教室: 京都市左京区吉田本町;