きイソブチレンの接触酸化反応を試み第二成分の効果を検討した。

第二成分酸化物として、脱水素二量化および芳香族化に効果のあったものは、 SnO_2 , Sb_2O_3 , CdO , PbO , NiO , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , CuO , As_2O_3 であったが、これらのうち SnO_2 が最も優れ

た効果を示した。これに反し、 TeO_2 , WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 を添加した触媒では不飽和アルデヒドを生成し、二量化、芳香族化は起こらなかった。

本研究の発表を許可された会社当局に深く感謝致します。

アミドと無水マレイン酸間に生成する錯合体^{*1}

(昭和 44 年 10 月 17 日 受理)

田 村 肇・田 中 誠・村 田 二 郎^{*2}

1 緒 言

著者らはすでに前照射した無水マレイン酸のアミド溶液がビニルモノマーに対して重合開始能を有することを報告した¹⁾。さらにアミド-無水マレイン酸共存下で同時照射によるメタクリル酸メチルの光重合を行なうと重合速度が著しく加速されることも報告した²⁾。これら一連の報告において開始種はアミドと無水マレイン酸の間に生成する錯合体を経て生成するものと推定し、それらを支持すると思われる実験事実を得た。そこで本報ではさらにアミドと無水マレイン酸間の錯合体の平衡定数と分子吸光係数とを分光学的方法により決定し、重合開始能との関連性について検討した結果、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

メタクリル酸メチル (MMA) および無水マレイン酸 (MAH) は前報²⁾と同様にして精製した。 N,N -ジメチルホルムアミド (DMF), N -メチルホルムアミド (MFA), N,N -ジメチルアセトアミド (DMA), 2-ピロリドン (PD) および N -メチルピロリドン (MPD) は市販品を窒素気流中で数回減圧蒸留して精製した。 N -メチル- ϵ -カプロラクタム (MCP) は前報¹⁾と同様の方法で合成した。1,2-ジクロロエタンは市販特級品をそのまま使用した。

紫外スペクトルは日立 ES-2 U 型自記分光光度計を用いて測定した。また、重合方法は前報²⁾と同様アンブル法により行なった。

3 結果および考察

3.1 アミド-MAH 錯合体の平衡定数と分子吸光係数

MAH の 1,2-ジクロロエタン溶液に、種々の濃度のアミドの 1,2-ジクロロエタン溶液を加えると、アミドの濃度の増加とともに混合系の吸光度は増加した。その結果を図 1 に示す。なお測定した範囲ではアミドは吸収帯を有しないことから、混合系の吸光度の増加はアミドと MAH 間に錯合体が生成することによるものと思われる。

図 1 で得られた結果から Ketelaar ら³⁾の式 (1) を用いて錯

図 1 アミド-MAH 系のスペクトル変化

—: MAH 0.0258 mol/l, DMF (1) 0.48 mol/l, (2) 0.96 mol/l, (3) 1.44 mol/l, (4) 1.92 mol/l
---: MAH 0.0358 mol/l, MPD (1) 0.38 mol/l, (2) 0.77 mol/l, (3) 1.15 mol/l, (4) 1.54 mol/l (0) MAH 0.0258 mol/l

合体の平衡定数と分子吸光係数を決定した。

$$\frac{c_A}{d-d_0} = \frac{1}{K(\epsilon_x - \epsilon_A)} \cdot \frac{1}{c_D} + \frac{1}{\epsilon_x - \epsilon_A} \quad (1)$$

ただし c_A , c_D はそれぞれ MAH およびアミドの初濃度, d , d_0 はそれぞれアミド-MAH 系および MAH 単独による吸光度, ϵ_x , ϵ_A はそれぞれ錯合体および MAH の分子吸光係数, K は錯合体の平衡定数を示す。

式 (1) によるプロットを図 2 に示す。また図 2 から求めた錯合体の平衡定数および分子吸光係数を総括して表 1 に示した。表 1 に示した平衡定数と分子吸光係数の積 $K\epsilon$ 値は (1) 式によるプロットが原点を通るものはその直線の傾きから、そうでないものは得られた K および ϵ の値から計算により求めた。

Cook⁴⁾ によると非環状アミドのイオン化電圧は次の順序になっている。

表 1 からわかるように非環状アミドでは平衡定数の大きさは、 $\text{DMA} < \text{DMF} < \text{MFA}$ の順序になっており、この順序はこれらのアミドのイオン化電圧の順序と一致している。

^{*1} この報文を「電荷移動錯合体から生成する活性種による重合 (第 6 報)」とする。前報, 田村, 田中, 村田, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 3041 (1969)。

^{*2} Hajime TAMURA, Makoto TNATAKA, Niro MURATA 大阪府立大学応用化学科: 堺市百舌鳥梅町 4 丁。

1) 田村, 田中, 村田, 工化, 72, No. 11, 2506 (1969)。

2) 田村, 田中, 村田, 工化, 73, 800 (1970)。

3) J. A. A. Ketelaar, et. al., *Rec. trav. chim.*, 71, 1104 (1952); N. J. Rose, R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 6138 (1959)。

4) D. Cook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 49 (1958)。

図2 アミド-MAH 錯合体の Ketelaar 式によるプロット (300 mμ)

(1): MFA-MAH (2): DMF-MAH (3): PD-MAH
(4): DMA-MAH (5): MPD-MAH (6): MCP-MAH

表1 アミド-MAH 錯合体の平衡定数と分子吸光係数

波長 系	300 mμ			310 mμ		
	K^*	ϵ	$K\epsilon$	K^*	ϵ	$K\epsilon$
MFA-MAH	0.129	123	15.9	—	—	2.0
DMF-MAH	0.034	548	18.6	0.030	292	8.8
DMA-MAH	0.027	1478	39.9	0.019	1153	21.9
PD-MAH	0.036	548	18.8	0.031	542	8.0
MPD-MAH	0.028	1478	42.9	—	—	23.2
MCP-MAH	—	—	51.0	0.015	2042	30.6

* 1,2-ジクロロエタンを溶媒として使用して室温で測定した。

Foster ら⁵⁾によるとベンゼン誘導体とクロラニルの錯合体生成反応において錯合体生成の標準自由エネルギー ($-\Delta F$) と電子供与体のイオン化ポテンシャル (I_p) は逆比例している。標準自由エネルギーと錯合体生成の平衡定数との間には $-\Delta F = RT \ln K$ の関係があるので、錯合体生成反応において立体障害がないものとすれば一連の同族体を電子供与体として用いた時には ΔF のうちエントロピー項の変化をほぼ一定とみなすことができるものと考えられ、この時は上述の関係から I_p の小さいものほど錯合体生成の平衡定数 (K) は大きくなるであろう。Foster らの結果はこの関係を満足している。

著者らの結果ではイオン化ポテンシャルの小さいものほど平衡

定数も小さくなっている。Middaugh ら⁶⁾は、DMF の NMR スペクトル測定により *N*-メチル基が doublet になることから C-N 結合は自由回転が妨げられ二重結合性を帯びていることを示唆している。このことから考えて、*N,N*-ジメチル基と C-N 結合は平面構造に近い配置をとっているものと考えられる。そのためにアミドと MAH 錯合体生成反応でメチル基が立体障害をおよぼすためにエントロピー項の寄与が大きくなってメチル基による置換度が多くなるほどこの寄与が顕著になり、上述のような結果が得られたのであろう。また環状アミドでも PD と MPD を比較すると、メチル基で置換されていない PD の方が平衡定数は大きい。

3.2 アミド-MAH 共存下の MMA の光重合

アミド-MAH 共存下、空气中、30°C で MMA の光重合を行なった。その結果を表2に示す。表から明らかなように重合開始能の順序は非環状アミドでは DMA>DMF>MFA、環状アミドでは MPD>MCP>PD の順序になった。これは表1に示した錯合体の $K\epsilon$ 値の大きさの順序にはほぼ一致している。 K は錯合体濃度に比例し ϵ はイオン構造の寄与に比例する。したがって、励起状態が開始反応に効いてくるものと考えられる。環状アミドで、MCP と MPD の順序が逆転しているのはこれらの環状化合物が非環状化合物と構造を異にすることによるものと考えられるが、その原因は明らかではない。

表2 アミド-MAH 共存下の MMA の光重合

系	アミドの濃度 mol $\times 10^3$	MAHの濃度 mol $\times 10^3$	MMAの重合率 ^{a)} (%)
MFA-MAH	6.01	2.00	1.35
DMF-MAH	6.06	2.00	4.43
DMA-MAH	6.00	2.00	8.35
PD-MAH	6.07	2.01	8.35
MPD-MAH	6.05	2.01	13.11
MCP-MAH	6.00	2.01	9.37

a) 上記のアミドおよび MAH を MMA 5 ml に添加して空气中、30°C で3時間重合させたときの重合率。なお本実験条件下では暗黒下において重合は起らなかった。

4 総 括

(1) アミド-MAH 間の錯合体の生成反応ではメチル置換度の増加による電子供与性の増大よりも、メチル基による立体障害の影響を受けやすいものと推定される。

(2) 非環状アミド-MAH 共存下での MMA の光重合においてその重合開始能は錯合体の $K\epsilon$ 値の大きいものほど大きい。なお環状アミドではその構造上非環状アミドに比べて複雑であり簡単には述べられない。

5) R. Foster, D. Le. Hammick, B. N. Parsons, *J. Chem. Soc.*, 1956, 555.

6) R. I. Middaugh, R. S. Drago, R. J. Niedzielski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 388 (1964).

昭和45年4月5日発行〔定価450円(送料40円)〕

発行兼編集人 東京都千代田区神田駿河台1-5 神 森 大 彦
印刷人 東京都新宿区市ヶ谷本村町27 岩 永 吉 光
印刷所 東京都新宿区市ヶ谷本村町27 新日本印刷株式会社

発行所 101 東京都千代田区神田駿河台1丁目5番地

社団法人 日本化学会
電話 東京(292) 6161(代)
振替貯金口座 東京6058番

© 1970 The Chemical Society of Japan

落丁、乱丁がありましたときはお早目にお申し出ください。お取りかえいたします。