説によってよく説明される。

(2) 繊維中および水溶液中のイオン濃度の逆数プロットの外挿値から得られる飽和吸着量はナイロンのアミノ末端基量(分析値)にはほぼ一致し、化学量論的關係が成立する。

(3) Gilbert-Rideal 説によって計算したアニオン部分の親和

力 $-4\mu^{\circ}_x$ は負の値を示す。

(4) 標準エンタルピー変化、吸着熱は対応するモノスルホン酸と大差ないが、標準エントロピー変化は倍以上の正の値を示す。

(第 11 回染色化学討論会(昭和 44 年 6 月, 大阪)発表)

シアノコバルト(II)錯体を触媒とするメタクリル酸メチルの重合に対する *p*-ベンゾキノンの作用

(昭和 45 年 1 月 8 日 受理)

高橋 三視^{*1}・流川 治^{*2}・竹田 政民^{*2}

p-ベンゾキノンの存在下、水素気中で $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ を触媒とするメタクリル酸メチルの重合を行ない、この重合反応に対する *p*-ベンゾキノンの作用について検討した。その結果、本重合系に *p*-ベンゾキノンを存在させると、その量に応じて重合の抑制または停止が起こること、抑制作用は反応液の酸性やアルカリ性の程度で影響を受けること、生成重合体の分子量は *p*-ベンゾキノンの添加により低下しないこと、などが認められた。また、水素気相下における $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ と *p*-ベンゾキノンの反応を検討し、*p*-ベンゾキノンは $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ との間で $[(\text{CN})_5\text{CoOC}_6\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CN})_5]^{6-}$ なる錯体を形成すること、適量のアルカリの存在下で、*p*-ベンゾキノンは $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ によって接触的に水素化され、本重合に対して重合防止作用のないヒドロキノンを生ずること、などが明らかにされた。

以上の結果にもとづいて、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 触媒によるメタクリル酸メチルの重合に対する *p*-ベンゾキノンの重合抑制作用は、一般に受け入れられているポリマーラジカルが *p*-ベンゾキノンの酸素に付加する反応によるものではなく、*p*-ベンゾキノンの $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ と反応して $[(\text{CN})_5\text{CoOC}_6\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CN})_5]^{6-}$ なる錯体を生成するための触媒の不活性化にもとづくものであることを考察した。

1 緒 言

著者らはさきに、塩化コバルト(II)にシアン化カリウムを加えた時に生成するシアノコバルト(II)錯体 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ が、水素気相中、ビニル単量体の重合触媒として作用すること、またこの錯体による重合反応は、通常のラジカル触媒と同じ重合形式を示すことを報告した^{1,2)}。しかし、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ は一般には水素添加触媒としてよく知られており、オレフィン類のほか、ラジカル重合における重合停止剤である芳香族ニトロ化合物や *p*-ベンゾキノンなどもこの錯体によって接触的に水素添加されることが報じられている^{3,4)}。

本研究では、水素気相下、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ を触媒とするメタクリル酸メチル(MMA)の重合系に *p*-ベンゾキノンを存在させた時およびこの錯体水溶液中に *p*-ベンゾキノンだけを存在させた時の反応の模様を各種条件下において観察し、それらの比較から $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 触媒による MMA の重合反応に対する *p*-ベンゾキノンの作用について検討した。その結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試 料

MMA は市販品を常法どおり精製して使用した。 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 触媒には塩化コバルト(II)とこれの 6 倍 mol のシアン化カリウムの水素気相中における混合水溶液に、塩化カリウムを加えてイオン強度を 0.5 に調節したものを用いた。またこれらの無機試薬は、すべて市販最純品をそのまま用いた。乳化剤には Atlas Powder 社製の非イオン性界面活性剤 Tween 80 を選び、これを水溶液として使用した。*p*-ベンゾキノンは水より再結晶後昇華させ、またヒドロキノンは水より再結晶して精製した。水素は亜二チオン酸ナトリウムおよびピロガロールのそれぞれのアルカリ性水溶液の中を通し、十分に脱酸素して使用した。

2.2 重合操作

前報^{1,2)}と同様に重合容器にツンベルグ管を用い、その副室に塩化コバルト(II)水溶液と *p*-ベンゾキノンのエタノール溶液を、主室に MMA、シアン化カリウムと塩化カリウムの各水溶液および乳化剤を取り、これを常圧の水素気中で混合し、ふりまぜながら重合を行なった。一定時間後、反応混合物を取り出してベンゼンに溶かし、触媒残分を水洗除去した後、これを大量のメタノール中に投入して重合体を沈殿させた。単離した重合体は、ベンゼン-メタノール系より再沈殿した後、減圧乾燥して重合率を求めた。なお反応は塩化コバルト 0.05 mmol, MMA 5 ml, 乳化剤 2 wt% (対 MMA), 反応液量 15 ml, 温度 30°C で行なった。

2.3 分子量測定

ウペローデ型粘度計を用いてベンゼン中、25°C の極限粘度を

*1 Mitsumi TAKAHASHI 職業訓練大学校基礎学科：東京都小平市小川西町。

*2 Osamu NAGAREKAWA, Masatami TAKEDA 東京理科大学理学部化学教室：東京都新宿区神楽坂。

1) M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 622 (1963).

2) 高橋三視, 飯村一賀, 竹田政民, *工化*, **68**, 980 (1965).

3) J. Kwiatak, I. L. Mader, J. K. Seyler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 304 (1962).

4) J. Kwiatak, I. L. Mador, J. K. Seyler, *Advan. Chem. Ser.*, **37**, 201 (1963).

測定し、次式⁵⁾より分子量を算出した。

$$[\eta] = 0.74 \times 10^{-4} \times M^{0.76}$$

2.4 水素吸収量の測定

ワールブルグ検圧計を用いて反応の進行にともなう吸収される水素量を常圧、25°Cの下で経時的に測定し、この値を標準状態に換算した μl で表示した。

3 結果と考察

3.1 *p*-ベンゾキノン添加の影響

一定量の $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ を用いて各種条件下で MMA の重合反応を行ない、この反応におよぼす *p*-ベンゾキノンの添加の影響について調べた。その結果を表1に示す。

表1 MMA の重合におよぼす *p*-ベンゾキノンの影響

触媒 $5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, MMA 5 ml, 乳化剤 2 wt% (対 MMA), 反応液量 15 ml, 水素気中 30°C

<i>p</i> -ベンゾキノン添加量 (mol)	重合時間 (hr)	重合率 (%)	添加物量 (mol)
0	6.0	78.0	—
0	"	78.4	水酸化カリウム 1×10^{-3}
1.0×10^{-5}	4.5	60.7	—
"	"	11.8	塩酸 1×10^{-4}
1.5×10^{-5}	7.5	31.1	—
"	"	1.1	塩酸 1×10^{-4}
2.0×10^{-5}	4.5	5.7	—
2.5×10^{-5}	9.0	0	—
"	"	54.0	水酸化カリウム 1×10^{-4}

表1より $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ を触媒とする MMA の重合系に *p*-ベンゾキノン存在させると、その量に応じて重合反応の抑制または停止の起こること、抑制作用は溶液の酸性、アルカリ性の程度で影響を受ける。すなわち、その作用は水素イオンの存在では強められるが、水酸イオンの存在では弱められるなどのことが認められた。

3.2 *p*-ベンゾキノンの添加量の影響

p-ベンゾキノンを添加した時の *p*-ベンゾキノン量の影響をさらに詳しく調べた。結果を図1および表2に示す。

図1から明らかなように、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ に対して 0.2 倍 mol

図1 *p*-ベンゾキノンの影響

触媒 $5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, MMA 5 ml, 乳化剤 2 wt% (対 MMA), 反応液量 15 ml, 水素気中 30°C

p-ベンゾキノン添加量 $\times$: $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $\square$: $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, $\bullet$: $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$, $\circ$: なし

表2 *p*-ベンゾキノン存在下における MMA の重合

触媒 $5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, MMA 5 ml, 乳化剤 2 wt% (対 MMA), 反応液量 15 ml, 水素気中 30°C

<i>p</i> -ベンゾキノン添加量 (mol)	重合時間 (hr)	重合率 (%)	分子量 ($\times 10^5$)
0	9.0	83.7	1.01
1.0×10^{-5}	15.0	83.9	1.00
1.5×10^{-5}	13.5	81.7	2.58
2.0×10^{-5}	20.0	74.6	3.92

の *p*-ベンゾキノンの添加では、重合の抑制作用も無視できるほど小さく、最高到達重合率も無添加の場合とほとんど変わらないが、添加量を増大させてゆくと抑制作用は著しくなり、0.5 倍 mol の添加量では、すでに表1に示したように、重合の開始反応は完全に停止される。また生成重合体の分子量は表2から示されるように、*p*-ベンゾキノン存在させても低下せず、かえって増大する傾向が認められる。

3.3 *p*-ベンゾキノン存在させたとときの重合におけるアルカリ添加量の影響

図2および表3は $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ に対し 0.5 倍 mol の *p*-ベンゾキノンを添加して、重合反応が完全に停止している系に、種々の量の水酸化カリウムを加えた時の結果である。

図2より、水酸化カリウムを $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ に対し 0.2 倍 mol 存在させると重合反応はふたたび惹起され、水酸化カリウムの添加量を増大するにつれて *p*-ベンゾキノンの重合抑制作用は漸次減退し、10 倍 mol の添加では、重合反応速度はほぼ回復するのが認められる。

3.4 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ と *p*-ベンゾキノンの反応

次に、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ を触媒とした MMA の重合に対する *p*-ベンゾキノンの作用を考察するための手がかりとして、水素気中、

図2 *p*-ベンゾキノン存在下におけるアルカリの影響

触媒 $5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, MMA 5 ml, 乳化剤 2 wt% (対 MMA), *p*-ベンゾキノン $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 反応液量 15 ml, 水素気中 30°C
水酸化カリウム添加量 $\times$: $5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, $\square$: $1 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $\bullet$: $5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, $\triangle$: $1 \times 10^{-5} \text{ mol}$, $\circ$: $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (*p*-ベンゾキノンなし)

表3 *p*-ベンゾキノン存在下の重合におけるアルカリ添加量の影響

触媒 $5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, MMA 5 ml, *p*-ベンゾキノン $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 乳化剤 2 wt% (対 MMA), 反応液量 15 ml, 水素気中 30°C

アルカリ添加量 (mol)	重合時間 (hr)	重合率 (%)	分子量 ($\times 10^5$)
1×10^{-3}	7.5	81.1	1.21
5×10^{-4}	15.0	83.5	1.23
1×10^{-4}	15.0	73.7	3.78
5×10^{-5}	26.0	77.9	4.73

5) J. Baxendale, S. Bywater, M. Evans, *J. Polymer Sci.*, 9, 171 (1952).

図3 *p*-ベンゾキノン存在下における $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ の水素吸収
 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 5×10^{-5} mol, 反応液量 5 ml, 25°C
p-ベンゾキノン添加量 A: 対照実験 ($[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ のみの水素吸収反応),
 B: 1.0×10^{-5} mol, C: 2.5×10^{-5} mol

MMA の存在しない時の $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ と *p*-ベンゾキノンの反応を、検圧法による水素吸収量の測定によって追跡した。この結果を図3に示す。

図3に示したように、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ は常温、常圧の下で、溶液中のコバルト量に対してはほぼ0.5当量に相当する水素を自動的に吸収して、 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ なる錯体を生成する⁶⁾。これに対し、*p*-ベンゾキノンを存在させた場合には阻害が現われ、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ の水素吸収能は *p*-ベンゾキノンの添加量の増大とともに低下することが認められた。

さて、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ と *p*-ベンゾキノンの反応については、Kwiatek ら^{3,4)} の研究、Vlček と Hanzlík⁷⁾ の研究がある。Kwiatek らは *p*-ベンゾキノンは水素の存在下、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ によって接触的に水素化されてヒドロキノンになると述べているが、詳細は不明である。また、Vlček らはアルゴン中における $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ と *p*-ベンゾキノンの反応を検討し、*p*-ベンゾキノンがコバルト原子に配位した $[(\text{CN})_5\text{CoOC}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{CN})_5]^{6-}$ なる、深赤色の錯体を生成すること、さらにこの錯体は分解して $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ とヒドロキノンに移行すること、および分解反応は酸性溶液中では速やかに、アルカリ性溶液中ではゆるやかに進行すること、などを報告している。

本実験においても、*p*-ベンゾキノン投入と同時に反応系の色が赤色に変化したことから、何らかの反応が起きている可能性が示唆されたが、 $[(\text{CN})_5\text{CoOC}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{CN})_5]^{6-}$ なる、錯体の生成を考えれば、図3に見られた $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ の水素吸収能の低下現象も、*p*-ベンゾキノンの間の錯体生成に基づく $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ の濃度減少によるものとして説明できる。

3.5 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ と *p*-ベンゾキノンの反応系中におけるアルカリ効果

$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ とこれの0.2倍molの *p*-ベンゾキノンの反応系に、種々の量の水酸化カリウムを存在させた時の水素吸収曲

図4 アルカリ添加の影響

$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 5×10^{-5} mol, *p*-ベンゾキノン 1×10^{-5} mol, 反応液量 5 ml, 25°C
 水酸化カリウム添加量 A: 1×10^{-3} mol, B: 1×10^{-4} mol, C: 1×10^{-5} mol,
 D: なし, E: 対照実験 ($[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ のみの水素吸収反応)

線を図4に示した。

図4から、反応系に適量のアルカリを存在させると、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ は *p*-ベンゾキノンの阻害作用に打ち勝って水素を吸収し、さらに *p*-ベンゾキノンを接触的に水素化するのが認められる。すなわち、水素吸収量 460 μl 付近までの速やかな水素吸収は、対照試料の $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ の水素吸収量とほぼ等しいことから $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ の生成に対応し、またそれ以上の水素吸収は、その量が *p*-ベンゾキノン 1 mol に対し水素約 1 mol に相当していることから、*p*-ベンゾキノンのヒドロキノンへの水素化反応に対応する吸収量を示すものと考えられる。

また、図5は $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ およびこれと $[(\text{CN})_5\text{CoOC}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ なる錯体を作るために必要量の *p*-ベンゾキノン 1/2 当量を用いた系に、種々の量の水酸化カリウムを添加した時の水素吸収を測定した結果である。

図5から、反応溶液中のアルカリ濃度が增大するとともに、

図5 アルカリ添加の影響

$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 5×10^{-5} mol, *p*-ベンゾキノン 2.5×10^{-5} mol, 反応液量 5 ml, 25°C
 水酸化カリウム添加量 A: 1×10^{-3} mol, B: 1×10^{-4} mol, C: なし,
 D: 対照実験 ($[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ のみの水素吸収反応)

6) N. K. King, M. E. Winfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2060 (1958).

7) A. A. Vlček, J. Hanzlík, *Inorg. Chem.*, **6**, 2053 (1967).

$[(\text{CN})_5\text{CoOC}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{CN})_5]^{6-}$ の生成反応ないしこの錯体の分解反応が抑えられ、他方 *p*-ベンゾキノンの水素化反応の促進される傾向があるのうかがえる。

3.6 ヒドロキノン添加の影響

p-ベンゾキノンは適量のアルカリの存在下で、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ によって接触的に水素化されヒドロキノンになることを観察したが、ヒドロキノンもまたラジカル重合における重合防止剤として広く用いられている。そこで次に、本重合系にヒドロキンを添加し、その影響について調べた。結果を表 4 に示す。

表 4 MMA の重合におけるヒドロキノンの影響

触媒 5×10^{-5} mol, MMA 5 ml, 乳化剤 2 wt% (対 MMA), 反応液量 15 ml, 水素気中 30°C

ヒドロキノン 添加量(mol)	重合時間 (hr)	重合率 (%)
0	3.0	24.8
2.5×10^{-5}	"	25.9
5.0×10^{-5}	"	23.1
0	7.5	82.1
2.5×10^{-5}	"	80.7
5.0×10^{-5}	"	81.8

表 4 から明らかなように、ヒドロキンを加えない場合の重合反応との差異はまったくなく、重合反応は何の影響も受けないことが認められた。このことは、ヒドロキノンのような還元性物質の存在は水素気中での $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ の活性を特に阻害しないことを示すものと考えられる。

3.7 *p*-ベンゾキノンの重合抑制作用の考察

MMA の重合に対する *p*-ベンゾキノンの重合抑制作用は、次のようにポリマーラジカル ($\text{P}\cdot$) が *p*-ベンゾキノンの酸素に直接付加することに由来するとされている⁸⁾。

8) J. C. Bevington, N. A. Ghanem, *J. Chem. Soc.*, 1958, 2254.

しかし、著者らの結果や従来の報告を合せ考察すると、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 触媒による MMA の重合に対する *p*-ベンゾキノンの重合抑制作用は、次のように解釈することができよう。

すなわち、本重合系に *p*-ベンゾキノンを添加すると $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 触媒のコバルト原子に *p*-ベンゾキノンの配位した、 $[(\text{CN})_5\text{CoOC}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{CN})_5]^{6-}$ なる錯体を生成し触媒濃度が減少する。したがって MMA の重合速度が小さくなる。この考え方にしたがえば、重合系に適量の水酸化カリウムを添加すると、*p*-ベンゾキノンの重合抑制作用が弱められるのは、水酸イオン存在下では $[(\text{CN})_5\text{CoOC}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{CN})_5]^{6-}$ の生成による触媒の失活が抑えられ、他方 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ による *p*-ベンゾキノンの水素化反応が活発になって、本重合に対しては重合防止効果のないヒドロキノンを生ずるためであるとして説明される。また、*p*-ベンゾキノンの重合抑制作用が塩酸の添加によって強められることも、塩酸を投入するとただちに重合系の $[(\text{CN})_5\text{CoOC}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{CN})_5]^{6-}$ の赤色が退色することから、Vlček⁹⁾ の説を援用して、過剰の水素イオンの存在下では、この錯体が分解して重合活性のまったくない $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ を生ずる反応²⁾が促進するためであると考えるのが最も妥当のように思われる。

さらに表 2 に示したように、生成重合体の分子量が *p*-ベンゾキノンの添加によって低下しないことが認められたが、このことはポリマーラジカルの *p*-ベンゾキンオンへの連鎖移動反応の起きている割合が小さいことを示唆するものであり、著者らの重合抑制機構を支持するものであると考えられる。

なお、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ による *p*-ベンゾキノンのこのような水素化反応については、さらに詳細な検討を実施中である。