ピリジン-水によるアクロレインの重合開始機構^{*1,*2}

(昭和46年4月30日受理)

山下那都樹・吉原正邦・前嶋俊壽^{*3}

数種の核置換ピリジン (Py) と水の存在下にテトラヒドロフラン (THF) 中 0°C でアクロレイン (AL) の重合を行なった。初期重合速度式は $R_p = k [\text{Py}] [\text{H}_2\text{O}] [\text{AL}]^2$ となり、-30~0°C で測定した見かけの活性化エネルギー (E_R) はいずれの核置換 Py を用いた場合もほぼ 3.76~4.40 Kcal/mol の範囲内にあった。Py の置換基効果を検討した結果 $\rho < 0$ となり、水の同位体効果は $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 1.6$ となった。一方、プロトン供与体の水をフェノール (Ph) およびその誘導体に代えた場合の重合速度式もまた $R_p = k [\text{Py}] [\text{Ph}] [\text{AL}]^2$ となり、 E_R は 1.87~2.08 Kcal/mol, Ph の置換基効果は $\rho < 0$ を得た。これらの結果から重合は Py と水との解離の際に生じた $\ominus\text{OH}$ アニオンによって開始されるアニオン重合であることが判明した。

1 緒 言

アクロイン (AL) は、ピリジン (Py) と水の存在下に瞬間的に重合して白色粉末状のポリマーを与える。この Bulk 重合および溶液重合 (テトラヒドロフラン) 中で得られたポリマーの構造についてすでに報告した^{1,2)}。なおこの場合いずれの条件でも重合初期のポリマーは得られなかった。

本報ではこの開始機構をしらべるため、テトラヒドロフラン (THF) 中で重合を行ない、AL の減少量からその初期重合速度 (R_p) を求めて全重合速度式を決定し、また見かけの活性化エネルギー (E_R)、Py の置換基効果、水の同位体効果等について検討し、さらにプロトン供与体である水をフェノールおよびその誘導体に代えて同様の検討を行ない、これらを動学的に考察することを目的とした。

2 実 験

2.1 試 薬

アクロレイン (AL)、ピリジン (Py)、水およびテトラヒドロフラン (THF) はそれぞれ前報²⁾と同じ方法で精製して用いた。

その他の Py 誘導体 (4-メチル, 3-メチル, 3-アセチルおよび 3-ブロムピリジン)、さらにフェノール (Ph) およびその誘導体 (*p*-メトキシ, *p*-メチル, *m*-メチルおよび *p*-ブロムフェノール) はそれぞれ常法にしたがって精製して用いた。

2.2 実験方法

重合方法および初期重合速度の測定方法は前報²⁾で述べた方法に従った。

3 結 果

3.1 触媒濃度およびモノマー濃度と初期重合速度 (R_p) との関係

初期重合速度式を得るために、触媒濃度およびモノマー濃度を

*1 この報文を「アクロレインおよびその誘導体の重合に関する研究 (第6報)」とする。

*2 前報 (第5報), 山下那都樹, 伊藤浩二, 吉原正邦, 前嶋俊壽, 工化, 74, 2153 (1971)。

*3 Natsuki YAMASHITA, Masakuni YOSHIHARA, Toshihisa MAESHIMA 近畿大学理工学部応用化学科: 東大阪市小若江。

1) 山下那都樹, 住友 宏, 前嶋俊壽, 工化, 71, 1723 (1968)。

2) 山下那都樹, 伊藤浩二, 吉原正邦, 前嶋俊壽, 工化, 74, 2153 (1971)。

それぞれ変化させて、THF 中 0°C で重合を行なった。なお、Py 誘導体としては Py および 4-メチル, 3-メチル, 3-アセチルならびに 3-ブロム Py を用いた。

図1 Py 濃度と R_p との関係

水 2.78 mol/l, AL 1.54 mol/l, THF 中 0°C, N_2 存在下
a: 4-CH₃, b: 3-CH₃, c: H, d: 3-COCH₃, e: 3-Br

図2 水濃度と R_p との関係

核置換 Py 0.62 mol/l, AL 1.54 mol/l, THF 中 0°C, N_2 存在下
a: 4-CH₃, b: 3-CH₃, c: H, d: 3-COOH₃, e: 3-Br

3・1・1 Py-水系の重合 水および AL 濃度を一定として、各核置換 Py の濃度を变化させた場合の R_p との関係は図 1 のようになった。いずれの場合も R_p は Py 濃度に関して 1 次比例することがわかる。

同様に水および AL の濃度変化によって得られた結果をそれぞれ図 2 および図 3 に示した。 R_p は水濃度に関して 1 次、AL 濃度に関して 2 次比例し、したがって全重合速度式は次式になる。

$$R_p = k[\text{Py}][\text{H}_2\text{O}][\text{AL}]^2 \quad (1)$$

3・1・2 Py-Ph 系の重合 水の効果をしらべるため、水の代りにプロトン供与体である Ph およびその誘導体 (*p*-メトキシ、*p*-メチル、*m*-メチルおよび *p*-ブロム) を用いて同様に R_p を測定し、重合速度式を求めた。Py, Ph 誘導体、モノマーの各濃度変化と R_p との関係をそれぞれ図 4, 5 および 6 に示す。

R_p はそれぞれ Py 濃度に関して 1 次 Ph 濃度に関して 1 次、AL 濃度に関して 2 次となり、したがって 3・1・1 と同様に重合速度式は次式を得た。

図 3 モノマー濃度の二乗と R_p との関係

核置換 Py 0.62 mol/l, 水 2.78 mol/l, THF 中 0°C, N_2 存在下
a: 4-CH₃, b: 3-CH₃, c: H, d: 3-COCH₃, e: 3-Br

図 4 Py 濃度と R_p との関係 (Py-Ph 系)

Ph 誘導体 0.62 mol/l, AL 1.54 mol/l, THF 中 0°C, N_2 存在下
a: *p*-OCH₃, b: *p*-CH₃, c: *m*-CH₃, d: H, e: *p*-Br

図 5 Ph 誘導体濃度と R_p との関係 (Py-Ph 系)

Py 1.24 mol/l, AL 1.54 mol/l, THF 中 0°C, N_2 存在下
a: *p*-OCH₃, b: *p*-CH₃, c: *m*-CH₃, d: H, e: *p*-Br

図 6 モノマー濃度の二乗と R_p との関係 (Py-Ph 系)

Py 1.24 mol/l, Py 誘導体 0.62 mol/l, THF 中 0°C, N_2 存在下
a: *p*-OCH₃, b: *p*-CH₃, c: *m*-CH₃, d: H, e: *p*-Br

$$R_p = k[\text{Py}][\text{Ph}][\text{AL}]^2 \quad (2)$$

3.2 水の同位体効果

重合速度式には水あるいは Ph の項が含まれているが、このことは水あるいは Ph が重合の開始に関与していることを示している。したがってこの点をしらべるため、重水を用いて同位体効果を検討した (表 1)。

表 1 からわかるように、いずれの濃度においても $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ はほぼ 1.6 となり、見かけ上二次同位体効果の値を示している。

3.3 Py および Ph の置換基効果

図 1 および図 5 の結果を用いて Py および Ph のそれぞれにつ

表 1 水の同位体効果

Py 1.24 mol/l, AL 1.54 mol/l, THF 中 0°C, N_2 存在下

濃度 (mol/l)	H_2O		濃度 (mol/l)	D_2O		$k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$
	R_p ($\times 10^{-1}$ mol/l·min)	k ($\times 10^{-2}$ l· mol ⁻¹ · min ⁻¹)		R_p ($\times 10^{-1}$ mol/l·min)	k ($\times 10^{-2}$ l· mol ⁻¹ · min ⁻¹)	
2.76	1.35	1.675	2.76	0.82	1.021	1.64
5.56	2.85	3.541	5.56	1.79	2.232	1.59
8.34	4.36	10.362	8.34	2.62	3.256	1.66

図7 Pyの置換基効果

核置換 Py 0.62 mol/l, 水 2.78 mol/l, AL 1.54 mol/l,
THF 中 0°C, N₂ 存在下

図8 Phの置換基効果

Py 1.24 mol/l, Ph 誘導体 0.62 mol/l, AL 1.54 mol/l,
THF 中 0°C, N₂ 存在下

表2 Py-水系および Py-Ph 系における重合速度式と見かけの R_p , k および E_R

Py-水系 ^{a)} $R_P=k[\text{Py}][\text{H}_2\text{O}][\text{AL}]^2$							
置 換 基	$R_P(\text{mol/l}\cdot\text{min})$			$k(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$			E_R (Kcal/mol)
	0℃	-15℃	-30℃	0℃	-15℃	-30℃	
4-CH ₃	0.198	0.132	0.084	0.049	0.033	0.021	3.76
3-CH ₃	0.112	0.070	0.041	0.028	0.017	0.010	4.40
H	0.075	0.048	0.029	0.018	0.012	0.007	4.23
3-COCH ₃	0.049	0.032	0.020	0.012	0.008	0.005	3.89
3-Br	0.042	0.027	0.017	0.010	0.007	0.004	4.08
a) AL 1.54 mol/l, 核置換 Py 0.68 mol/l, 水 2.78 mol/l, THF 中.							
Py-Ph 系 ^{b)} $R_P=k[\text{Py}][\text{Ph}][\text{AL}]^2$							
置 換 基	$R_P(\text{mol/l}\cdot\text{min})$			$k(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$			E_R (Kcal/mol)
	0℃	-15℃	-30℃	0℃	-15℃	-30℃	
p-OCH ₃	0.063	0.052	0.041	0.035	0.029	0.023	1.88
p-CH ₃	0.046	0.038	0.031	0.026	0.021	0.017	1.87
m-CH ₃	0.030	0.024	0.021	0.016	0.013	0.012	1.88
H	0.029	0.023	0.019	0.015	0.012	0.010	1.92
p-Br	0.025	0.020	0.015	0.014	0.011	0.008	2.08
b) AL 1.54 mol/l, Ph 1.24 mol/l, Ph 誘導体 0.61 mol/l, THF 中.							

いて置換基効果を検討した。

3.3.1 Pyの置換基効果 図1の結果から, $\log k/k_0$ と Hammett の σ 値との関係をプロットしたところ直線関係は得られなかった。そこで湯川・都野³⁾の式を用いて補正したところ(図7), きれいな直線関係が成立し, この結果 $\rho = -1.0$ を得た。

図9 Ph-水系の見かけの活性化エネルギー

核置換 Py 0.62 mol/l, 水 2.78 mol/l, AL 1.54 mol/l,
THF 中 -30~0°C, N₂ 存在下

図10 Py-Ph 系の見かけの活性化エネルギー

Py 1.24 mol/l, Ph 誘導体 0.62 mol/l, AL 1.54 mol/l,
THF 中 -30~0°C, N₂ 存在下

3.3.2 Phの置換基効果 一方, Ph の場合は図5の結果を用いて $\log k/k_0$ と Hammett の σ 値との関係を検討したところ(図8), $\rho = -0.24$ を得た。

3.4 見かけの活性化エネルギー (E_R)

次にこの反応における見かけの活性化エネルギー (E_R) を, アーレニウス・プロットから求めた。重合温度は -30~0°C の範囲内で測定した。図9は Py-水系を, 図10は Py-Ph 系を示す。

Py-水系においては, いずれの核置換 Py を用いた場合でもその E_R は 3.76~4.40 Kcal/mol の範囲内にあり, 一方 Py-Ph 系においてはその E_R は Py-水系にくらべてやや低く, いずれも

3) Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 960, 965, 971 (1959); 村上増雄, “有機反応機構の進歩, 第1集”, 槇書店 (1965). p.1.

2 Kcal/mol 程度の値を得た。

以上、Py-水系および Py-Ph 系の重合に関して得られた結果をまとめて表 2 に示す。

4 考 察

Py-水系および Py-Ph 系ともに同一の重合速度式が成立したことから、両系とも同じ重合機構で進行しているものと考えられる。Py-水系において Py の置換基効果で $\rho < 0$ となったこと、水の同位体効果が観測されたことなどから重合速度式の結果と考えあわせると、次式に示したようにまず Py と水との平衡解離によって生じた $\ominus\text{OH}$ アニオンが AL を攻撃して重合が開始されると考えられる。

一方、Py-Ph 系における Ph の置換基効果もまた $\rho < 0$ となつたが、これは $\text{X} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---}$ アニオンが AL を親核的に攻撃する段階が重要と考えられ、いずれにしてもアニオン重合と考え

られる。

ところがこの系で重合性を示すビニル・モノマーは AL ならびに AL と類似の構造を有するメチルビニルケトンのみであることから、先に述べたような簡単な機構で進んでいるとは考えにくい。ひとつの可能性として、触媒の Py あるいは Ph が開始あるいは生長段階で AL のカルボニル基へ作用して、ビニル基の電荷密度を低下させたためアニオンの攻撃がし易くなったことが考えられる。井上ら⁴⁾はメチルビニルホキシドが少量の Ph 存在下でラジカル重合が容易に起る例が報告されているが、これはスルホキシドの酸素原子への Ph プロトンによる水素結合によるものであると考えられている。本研究においても Py-水系よりも Py-Ph 系の方がその E_R が低かったこと、また前報³⁾で少し述べたように、重合系の紫外および可視部スペクトルに変化が現われたことなどからこのような機構も考えられるが、さらに詳細な点については検討中である。

(昭和 45 年 10 月、化学関係学協会中部支部連合秋季大会、一部発表)

- 4) 井上 弘、梅田逸樹、大津隆行、化学関係学協会中部支部連合秋季大会 (1970) 予稿集, p. 52.

銅-ポリビニルピリジン錯体によるフェノール類の酸化重合^{*1}

(昭和 46 年 6 月 30 日 受理)

土田 英俊・金子正夫・西出 宏之・西 宗一郎^{*2}

ポリビニルピリジン (PVP) を配位子として含む銅錯体によるフェノール類の酸化重合をおこない高分子配位子の効果を検討した。銅-PVP 錯体触媒による 2,6-キシレノール (XOH) の重合速度は銅-ピリジン (Py) 低分子錯体による場合に比べ小さい。Michaelis-Menten 式に基づく重合の動力学的取扱から、PVP 触媒系では Py 系と比べ単量体配位の段階および電子移動段階で不利なことが示唆される。XOH に *o*-クレゾールを添加した混合単量体の重合では、PVP 系は Py 系より飽和反応率が大きく、得られる重合体の収率、分子量は共に高い。XOH、クレゾールの重合速度比から、PVP 系では Py 系に比べ XOH を優先的に活性化することがわかり、このため PVP の効果が現われたと思われる。

1 緒 言

高分子金属錯体を酸化還元反応触媒として用いると高分子配位子の特徴に基づく効果が期待でき興味深い問題を含んでいる。このような高分子錯体の触媒作用を扱う場合、まず第一に触媒反応の機構を解析すること、用いた錯体触媒の構造などを明らかにすることが必要である。

従来、著者らは銅-アミン錯体触媒による 2,6-キシレノール (XOH) の酸化重合が Michaelis-Menten 型の機構で進行することに着目し、反応の動力学的取扱からアミン配位子の役割³⁾、

酸素の作用³⁾などを考察してきた。この重合反応を高分子金属錯体の触媒系でおこなうため、まずポリ(4-ビニルピリジン)(PVP)を配位子として含む銅錯体を合成し、その構造、性質を検討した⁴⁾。これらの知見をもとに、銅-PVP 錯体触媒によるフェノール類の酸化重合反応をおこない、PVP 配位子の効果を考察した。

2 実 験

2.1 試 薬

単量体の 2,6-キシレノールは市販試薬を精留 (bp 203°C) した後、さらに *n*-ヘキサンから再結晶して精製した。*o*-クレゾールは特級試薬を用いた。ポリ(4-ビニルピリジン)は数平均重合度 19 のものを使用した。塩化第一銅、ピリジン (Py)、*o*-ジクロルベンゼン (DB) は前報²⁾と同様に精製した。ジメチルスルホキシ

- 3) 金子正夫、西出宏之、土田英俊、工化, 74, 1692 (1971).

- 4) 土田英俊、金子正夫、高橋 浩、鴈野幸生、栗村芳実、工化, 74, 1955 (1971).

*1 本報を「高分子金属錯体による酸化重合 (第 1 報)」とする。

*2 Eishun TSUCHIDA, Masao KANEKO, Hiroyuki NISHIDE, Soh-ichiro NISHI 早稲田大学理工学部: 東京都新宿区西大久保.

1) Y. Kurimura, E. Tsuchida, M. Kaneko, *J. Polymer Sci.*, A 1, (1972) in press.

2) 金子正夫、西出宏之、土田英俊、工化, 74, 1194 (1971).