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 $\text{X} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}^{\ominus}$ 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*-ジクロロベンゼン (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).

シド (DMSO), メタノールは常法により精製し用いた。

2.2 重合方法

重合は酸素吸収量測定装置の付いた定圧型反応槽中でおこなった。CuCl 2.5×10^{-4} mol (24.8 mg) を DB に懸濁し、これに Py 10 ml (PVP 触媒系では 5 ml) を含む DB 溶液を添加すると銅-ピリジン (Cu-Py) 錯体の均一溶液が得られるので、十分に酸化して Cu(II) 錯体溶液とする。PVP 触媒系ではさらに PVP 5×10^{-4} 単位モル (52.6 mg) を溶解させた Py 溶液 5 ml を添加して Cu-PVP-Py 錯体触媒溶液を調整した。触媒溶液の全液量は DB で 30 ml とする。単量体は 0.01 mol (1.222 g) を DB 20 ml に溶解した。次いで反応槽内を酸素置換して密閉系とし、恒温槽中で定温 (30°C) にしてから、触媒、単量体両溶液を混合し、攪拌重合させた。重合に伴う酸素吸収量を測定し、飽和値に達するのを確認した後、反応混合液をメタノール 950 ml-濃塩酸 50 ml の混合液に滴下し、得られた白色重合体をロ別する。重合体は乾燥後ベンゼンに溶解し、塩酸酸性のメタノール 1 l に再沈殿、ロ別しメタノールでよく洗浄した後、乾燥した。他の溶媒中でも同様な操作により重合させた。

2.3 重合体の確認および分子量

得られた重合体は赤外吸収スペクトルおよび元素分析からポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド) (PPO) であることを確かめた。触媒系は再沈操作により除去されていることを確認した。重合体の分子量はベンゼンを溶媒として VPO 法により測定した。

2.4 重合の動力学定数の測定

前報²⁾に記載した方法にしたがい、触媒濃度 0.005 mol/l, 単量体濃度 0.1~0.5 mol/l で、30°C にて重合させ、Warburg 検圧計により酸素吸収速度を測定することにより求めた。

3 結果と考察

3.1 2,6-キシレノールの重合

触媒量の Cu-Py 錯体による XOH の酸化重合反応には酸素が必要で、重合系の酸素吸収量と反応進行量は比例関係にある。したがって酸素吸収速度の測定より重合速度が求まる^{2,3)}。Cu-PVP-Py 3 成分系錯体 (PVP 系) および Cu-Py 低分子錯体 (Py 系) による XOH 重合の反応曲線 (酸素吸収曲線) を図 1 に、重合体収率と分子量を表 1 に示した。ここで Cu-PVP 2 成分系錯体では

図 1 Cu-PVP および Cu-Py 触媒による XOH の重合

○: Cu-PVP 触媒系, ●: Cu-Py 触媒系; CuCl: $0.005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, [PVP 単位]/[Cu]=2, XOH: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 20 vol % Py-DB 溶媒, 全液量 50 ml, 30°C, O_2 下。

表 1 Cu-PVP 触媒による XOH の重合 (図 1 より)

触 媒	重合体収率 (wt %)	分 子 量 $\bar{M}_n$
Cu-PVP	96	11,200
Cu-Py	91	14,400

図 2 XOH の重合の初期酸素吸収曲線

○: Cu-PVP 触媒系, ●: Cu-Py 触媒系; CuCl: $0.005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, [PVP 単位]/[Cu]=2, XOH: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 20 vol % Py-DB 溶媒, 無水硫酸マグネシウム添加, 30°C, 空気下。

なく, Cu-PVP-Py 3 成分系錯体を触媒として用いた理由は、高分子配位子 (PVP) と同程度の配位能を有する低分子配位子 (Py) を含む混合成分系錯体の方がキレートや架橋構造が少なくなると考えられ、また溶媒可溶の高分子錯体が得やすいからである。なお Py 大過剰の系中でも PVP が優先的に銅と配位構造をとることはすでに確認してある⁴⁾。PVP 系では Py 系と比べ飽和反応量 (酸素吸収飽和値) は等しいが重合速度が遅く、重合体 (ポリフェニレンオキシド) の分子量も低い。

著者らは銅-アミン錯体による XOH の重合反応が Michaelis-Menten 型の機構で進行することを見出して、触媒-単量体混合錯体の親和性を表わす K_1 ((1) 式, Michaelis 定数 K_m の逆数), 最大速度 $V_{\max}$, 反応速度定数 k_2 ((2) 式) を求めてきた²⁾。

$$K_1 = \left(\frac{k_1}{k_{-1} + k_0} \right) \left(\frac{k_0 + k_d}{k_d} \right) \quad (1)$$

$$V_{\max} = k_2[E]_0, \quad k_2 = \frac{k_0 \cdot k_d}{k_0 + k_d} \quad (2)$$

k_0 : 電子移動反応速度定数

k_d : 活性種脱離反応速度定数

Cu-PVP 系および Cu-Py 系による重合の初期酸素吸収曲線を図 2 に示したが、よく直線に乗っており、系は定常状態を保っていることがわかる²⁾。仕込み単量体濃度 $[XOH]_0$ を触媒濃度に対して十分過剰な領域で変化させ酸素吸収速度 (反応速度 v_d ²⁾ に等しい) を測定し、その逆数 $1/v_d$ と $1/[XOH]_0$ をプロット (Lineweaver-Burk プロット) すると図 3 のように良好な直線性を示し、Michaelis-Menten 式に基づく取扱いの妥当性を支持する。図 3 の直線の勾配と切片から、 $V_{\max}$, k_2 , K_m , K_1 を求め表 2 に示した。 K_1 は (1) 式に示したように、銅触媒と単量体の混合錯生成定数 K_1' と電子移動速度 k_0 の積に比例する値である。

Cu-PVP 系では K_1 が Cu-Py 系の 1/20 と非常に小さいが、これは触媒-単量体混合錯形成の段階と、配位単量体から銅 (II) への一電子移動反応段階における PVP 配位子の影響として分けて考えられる。PVP 錯体では単量体配位の段階で高分子配位子の立体障害が大きく、錯形成し難い (K_1' 小と考えられる。ま

図3 初期重合速度の Lineweaver-Burk プロット

○: Cu-PVP 触媒系, ●: Cu-Py 触媒系, XOH: 0.1~0.5 mol・l⁻¹, 他は図2と同条件。

表2 XOH の重合の動力学定数 (図3より)

触媒	V_{max} ($\times 10^3$ mol・l ⁻¹ ・min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	K_m ($\times 10^3$ mol・l ⁻¹)	K_1 (l・mol ⁻¹)
Cu-PVP	0.84 ₅	0.16 ₉	72.5	13.8
Cu-Py	2.6 ₀	0.52 ₀	3.2 ₃	310

た電子移動段階でも PVP 錯体は Py 錯体より不利であると思われる, 反応速度定数 k_2 が小さいことも, これを示唆している。電子移動段階における Cu-PVP 触媒と Cu-Py 触媒の差異をさらに検討した。

この重合反応では酸素が中間錯体と相互作用して反応を促進している³⁾。酸素錯体の平衡式 (3) を考慮し, 重合進行中系の定常状態が成立していることから動力式を誘導すると, k_2 の逆数と酸素分圧 (P_{O_2}) の逆数が比例関係 (4) 式となる³⁾。

L: アミン配位子, Cl⁻,

$$\frac{1}{k_2} = \frac{B}{A} \frac{1}{P_{O_2}} + \frac{C}{A} \quad (4)$$

A, B, C = f(k_{-1} , k_o , k_d , k_{OX} , k_{-OX})

Cu-PVP 触媒, Cu-Py 触媒を用い, 系の酸素分圧を変化させて XOH を重合させた場合の反応速度の Lineweaver-Burk プロットより速度定数 k_2 を求め, その逆数プロットを図4に示した。よく直線に乗っていることから, 酸素は銅錯体と酸素錯体を形成して反応に関与していることが支持される。直線の勾配は酸素錯体の形成のしやすさを表す。Cu-PVP 系では Py 系と比べ勾配が大きいことは, 速度定数の酸素分圧依存性が大きいことを示し, Cu-PVP 錯体では PVP 配位子の立体障害などにより酸素錯体が形成され難く, 電子移動段階における酸素の加速作用があまり期待できないことを示唆する。また直線の切片は酸素分圧無限大, すなわちすべて酸素錯体となって反応が進行している場合の速度定数を表わし, Cu-PVP 系では Py 系と比べこの切片の値も小さい。この理由は次のように考えられる。銅 (II)-ピリジン配位子錯体では, 配位したピリジン環の π 電子系と銅の d 軌道との overlap により配位したフェノキシイオンから銅 (II) への電子移動が有利になる^{5,6)}。ところで, 一般に PVP 金属錯体は低分子 Py 錯体に比べて配位子場強度が小さく, ピリジン-金属イオ

図4 速度定数の酸素分圧依存性

○: Cu-PVP 触媒系, ●: Cu-Py 触媒系, 反応条件は図3と同じ

図5 クレゾール添加単量体系の重合

○: Cu-PVP 触媒系, ●: Cu-Py 触媒系, ■: Cu-7-ピコリン触媒系, CuCl: 0.005 mol・l⁻¹, [PVP単位]/[Cu]=2, 全単量体: 0.2 mol・l⁻¹, (XOH: 98 mol%, クレゾール: 2 mol%), 20 vol% Py あるいはピコリン-DB 溶媒, 全液量 50 ml, 30°C, O₂ 下。

ンの配位結合が弱いと報告されている^{6,7)}。Cu-PVP 錯体も配位子 PVP の立体的な歪みなどのため PVP のピリジン環と銅イオンとの相互作用が弱く, したがって電子移動反応においても低分子 Py 錯体より不利であると考えられる。これらの相乗効果により Cu-PVP 触媒は Cu-Py 触媒と比べ酸化活性が低下したものと思われる。

3.2 o-クレゾール添加単量体系の重合

XOH に o-クレゾールを添加した混合単量体系を, Cu-PVP 触媒により重合させた場合の反応曲線を図5に示した。PVP 触媒系では Py 系あるいは低分子配位子として γ -ピコリンを用いた系と比べ初期の重合速度は小さいが, 反応量は重合末期で Py 系, γ -ピコリン系を追い越し, 結局飽和反応率が大きく, これに対応して重合体 (ポリフェニレンオキンド) の収率, 分子量が共に高い。この PVP 配位子の効果はクレゾール添加量 2, 10, 50 mol%, いずれの場合にも認められる (表3)。

DB-Py 混合溶媒以外に PVP 錯体が均一に溶解する, Py 溶媒, DMSO 溶媒 (図6), DB-メタノール混合溶媒中 (図7) にお

5) K. Wüthrich, S. Fallab; *Helv. Chim. Acta.*, 47, 1440 (1964).

6) 栗村芳実, 土田英俊, 金子正夫, 工化, 74, 1924 (1971).

7) T. Sasaki, F. Matsunaga, *Bull. Chem. Acta.*, 41, 2440 (1968).

表 3 クレゾール添加単量体系の重合

触媒	単量体組成 (mol%)	反応時間 (hrs)	重合体収率 (wt%)	分子量 $\bar{M}_n$
	XOH	クレゾール		
Cu-PVP -Py -7-ピコリン	98	2	89.4	7,050
			88.0	5,770
			88.1	5,600
Cu-PVP -Py	90	2.0	90.5	4,510
			87.0	3,960
			87.0	3,960
Cu-PVP -Py	50	18.5	64.3	3,050
			61.7	2,910
			61.7	2,910

CuCl: 0.005 mol・l⁻¹, [PVP 単位]/[Cu]=2, 全単量体: 0.2 mol・l⁻¹,
20 vol% Py-DB 溶媒, 30℃, O₂ 下.

表 4 各種反応溶媒中におけるクレゾール添加単量体系の重合

反応溶媒	CuCl ($\times 10^2$ mol・l ⁻¹)	仕込み配位子比		反応時間 (hrs)	重合体 収率 (wt%)	分子量 $\bar{M}_n$
		[PVP 単位]/ [Cu]	[Py]/ [Cu]			
Py	0.5	5	0	2420	26	88.2
		0	2420	2420	26	85.8
DMSO	2	1	0	3	2.5	87.0
		0	4	4	2.5	86.2
20%MeOH -DB	0.5	3	0	0	5	54.0
		1	2	2	5	64.7
		0	3	3	5	53.9
		0	3	3	5	53.9

[PVP 単位]/[Cu]=2, 全単量体: 0.2 mol・l⁻¹ (XOH: 98 mol%, クレゾール: 2 mol%), 全液量 50 ml 30℃, O₂ 下.

図 6 クレゾール添加単量体系の重合 (DMSO 溶媒)

○: Cu-PVP 触媒系, ●: Cu-Py 触媒系; 反応条件: 表 4 と同じ

図 7 クレゾール添加単量体系の重合 (20 vol% MeOH-DB 溶媒)

○: Cu-PVP 触媒系, ●: Cu-PVP (Py 共配位子なし) 触媒系,
●: Cu-Py 触媒系; 反応条件: 表 4 と同じ

る, クレゾール 2 mol% 添加系の重合結果を表 4 に示した。Py および 20% MeOH-DB 溶媒中では, PVP 触媒系は Py 触媒系に比べて重合末期の反応飽和率が大きく, 重合体の収率, 分子量は高い。Py 溶媒中でも同様な PVP の効果が現われることから, PVP は Py が過剰に存在する系でも, 銅と相互作用して重合に

影響をおよぼすことがわかる。またメタノール混合溶媒中で Py が共配位子として存在しない Cu-PVP 触媒では初期重合速度がかなり小さい。Py 共配位子が存在しない PVP 錯体は (5) 式に示すような架橋ないしキレート型構造をとりやすく, したがって単量体配位に対して立体障害が極めて大きいと考えられる。DMSO 溶媒中では PVP 系がやや活性が高いが, 生成重合体が析出してくる不均一溶媒であるため厳密な議論はできない。

3.3 PVP 配位子の効果

前述のようにクレゾール添加単量体系では PVP 配位子が重合体の収率および分子量を増加させるが, この効果はクレゾール添加量あるいは反応溶媒のいかんにかかわらず認められた。

この種の重合反応において重合停止の要因としては, 反応進行に伴って生成する水による錯体触媒の加水分解が原因となる触媒活性の低下, 重合体末端の不活性化, あるいは末端濃度が減少することにより触媒と錯形成あるいは活性化された基おしの衝突が困難になることなどが考えられる。この点を検討するため, 重合が停止した反応混合液に触媒あるいは単量体をさらに添加する二段反応をおこなった(表 5)。Cu-PVP 系および Cu-Py 系いずれの場合も, 反応が停止した混合液に触媒を再添加しても重合はもはや進行しない。一方, 単量体を再添加した場合は第一段目と同量の酸素吸収が観察され, 添加した単量体量に対応するだけ重合が進行する。したがって停止した系でも触媒は失活していないことがわかる。すなわち重合停止は重合体末端の不活性化ないし反応性低下に起因すると考えられる。このことから重合末期における PVP 配位子の効果は生成 PPO 連鎖末端の状態と関連していると言える。

一般にキシレノール単量体に不純物としてクレゾール, フェノールなどが含まれていると, 純粋な XOH から得られる重合体より分子量が低下することが知られている⁸⁾。このことは表 3 に示したように, XOH 単量体へのクレゾール添加量に伴って重合体の分子量が低下することからも明らかである。クレゾールの 6-位は反応活性であるため, XOH 連鎖中に共重合体として取り込まれた場合何らかの形で副反応し, 重合鎖末端を不活性化することによって推論されよう。その機構は明らかではないが, クレゾール添加系の重合体で分子量 3,000 以下の場合は IR スペクト

表 5 触媒および単量体添加 2 段法

触媒	1 段目酸素吸収量 (ml)	2 段目	2 段目酸素吸収量 (ml)
Cu-PVP	128	触媒添加	0
	126	単量体添加	127
Cu-Py	128	触媒添加	0
	125	単量体添加	127

1 段目: CuCl: 0.005 mol・l⁻¹, [PVP 単位]/[Cu]=2, XOH: 0.2 mol・l⁻¹, 20 vol% Py-DB 溶媒, 全液量 50 ml, 反応時間: 1.5 hrs, 30℃, O₂ 下; 2 段目: 1 段目と同条件の触媒溶液あるいは単量体溶液を添加, 反応時間 2 hrs.

8) A. S. Hay, U. S. Patent, 3432469 (1969).

表 6 XOH, クレゾールの重合速度比

触媒	単量体	重合速度 ($\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	XOH 重合速度 クレゾール重合速度 比
Cu-PVP	XOH	1.0 ₈	4.9
	クレゾール	0.22 ₂	
Cu-Py	XOH	2.5 ₅	3.7
	クレゾール	0.69 ₃	

CuCl : 0.005 mol·l⁻¹, [PVP 単位]/[Cu]=2, 単量体 : 0.2 mol·l⁻¹, 20 vol % Py-DB 溶媒, 無水硫酸マグネシウム添加, 30°C, 空気下.

ルで 1650 cm⁻¹ に $\nu_{\text{C=O}}$ に基づくと考えられる吸収が認められることから, (5) 式のように連鎖末端に導入されたクレゾールの 6-位が XOH の 4-位と反応し, クレゾールの水酸基はさらに XOH と反応して環化構造となり, 不活性化される機構も考えられよう。

さて, Cu-PVP 触媒および Cu-Py 触媒による XOH, クレゾール各単量体に対する初期重合速度, さらにその重合速度比を表 6 に示した。PVP 系では Py 系に比べ (XOH 重合速度/クレゾール重合速度) 比が大きいことから, XOH を優先的に活性化重合させることがわかる。すなわち PVP 系ではクレゾールの相対反応性が

低下し, クレゾールが重合鎖に入るのが妨げられ, 先に考察したようなクレゾールに基づく重合停止の確率が下がり, その結果得られる重合体の分子量が高いと考えられる。XOH と比較してのクレゾールの相対反応性が PVP 触媒系で減少する理由は次のように考えられる。クレゾールは XOH より立体的に小さく, 立体障害の大きい Cu-PVP 錯体への混合錯形成の段階はクレゾールの方が有利と思われる。しかしクレゾールは XOH より酸化電位が高いため酸化され難い (Cu(II) への電子移動が起こり難い)。そして 3・1 で述べたように Cu-PVP 錯体は Cu-Py 錯体よりも酸化活性が低いと考えられるので, クレゾールは配位しても活性化され難いのであろう。

市販 2,6-キシレノールは 1~5% の不純物 (主にクレゾール, フェノール) を含む場合が多いが, この場合には酸化カップリングして得られる PPO 重合体の分子量は高くないとされている。高分子量の重合体を得るにはキシレノール単量体を十分精製したり, あるいは重合を途中でとめて生成したオリゴマーを再沈, 分離した後, 再びこれを重合させるという 2 段階³⁾ が必要である。しかしながら PVP を配位子として含む高分子錯体触媒は Py 触媒系に比べ XOH 単量体に対する選択性が大きく XOH を優先的に重合せしめ, クレゾールを含有する単量体系から比較的高分子量の重合体を生成する。

CN/Co 比を変えた場合のシアノコバルト(II) 錯体によるメタクリル酸メチルの重合

(昭和 46 年 6 月 15 日 受理)

高橋 三祝^{*1}・桑原 豊^{*1}・竹田 政民^{*2}

塩化コバルトに対するシアニ化カリウムのモル比 ((CN/Co 比) が 2 から 6 までの組成のシアノコバルト (II) 錯体水溶液を触媒とするメタクリル酸メチルの重合を窒素気相中, 30°C で行ない, この反応における触媒液組成の影響について検討した。その結果, CN/Co 比が 6 の [Co(CN)₆]³⁻ の水溶液は, 窒素中ではメタクリル酸メチルに対し反応が遅すぎて有効な重合触媒ではないが, CN/Co 比が 5 以下の錯体水溶液中では反応が速やかに進行するのが認められた。そして, CN/Co 比の変化による重合速度の極大は, CN/Co 比が 3 付近に見られた。これらの結果と従来の報告とから, CN/Co 比が 5 以下の水溶液を触媒とする重合反応で触媒として主要な役割を果しているのは [Co(CN)₆]³⁻ ではなく, この水溶液中に共存する他のシアノコバルト (II) 錯体であることを考察した。一方, 重合反応において 1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルの抑制あるいは禁止作用が認められたことおよびスチレンとの共重合の結果から, これらの重合はラジカル機構で進行していることが指示されたが, [Co(CN)₆]³⁻ 以外のシアノコバルト (II) 錯体触媒による重合機構の詳細については目下検討中なので別報にゆずりたい。

1 緒 言

さきに著者らは, 塩化コバルト水溶液に 6 倍モルのシアニ化カリウムを加えたときに生成するシアノコバルト (II) 錯体 [Co(CN)₆]³⁻ が, 水素の存在下においてビニル単量体の重合触媒として作用することを見出した¹⁾。そして, この重合におけるシアノコバルト (II) 錯体の重合活性種は, 水素を吸収した状態の [Co(CN)₆H]³⁻ なる錯体であり, 水素はこの活性型錯体を介して重合の開始, および停止の両反応に関与していることを報告し

た²⁻³⁾。今回は, これにひきつづき塩化コバルトに対するシアニ化カリウムのモル比 (CN/Co 比) を種々変えて得たシアノコバルト (II) 錯体水溶液を触媒としてメタクリル酸メチル (MMA) の重合を行なったところ, CN/Co 比が 5 より小さい場合には窒素気相中でも重合は速やかに進行し, これらの重合系では [Co(CN)₆]³⁻ 以外の錯体が重合の開始に有効に作用していると考えられる事実が見い出された。以下その詳細について報告する。

2 実 験

2・1 試 料

MMA およびスチレン (St) は, 常法にしたがって精製した

2) 高橋三祝, 飯村一賀, 竹田政民, 工化, 68, 980 (1965).

3) 高橋三祝, 飯村一賀, 竹田政民, 大野 明, 工化, 71, 1250 (1968).

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

*2 Masatami TAKEDA 東京理科大学理学部化学科: 東京都新宿区神楽坂.

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