(日本化学会誌, 1975, (1), p.177~183)

ラジカル重合の生長反応の機構の一考察

——メチルスチレンのラジカル重合における

超共役効果に対する *N,N*-ジメチルアニリンの作用¹⁾²⁾——

(1974 年 3 月 13 日 受理)

井 本 稔*・竹 本 喜一**

メチル化スチレンの重合を *N,N*-ジメチルアニリン (DMA) の存在または不存在でアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤としてベンゼン中で行なった。*p*-メチル-, *p*-エチル-, 3,4-ジメチル-, 2,4-ジメチル-スチレンの場合は DMA 濃度の増大とともに重合速度 (R_p) は上昇し, 極大点を経て減少してゆく。一方でスチレン, *m*-メチル-, 2,5-ジメチル-, *p*-*t*-ブチル-スチレンは DMA の作用はまったく見られない。これらの現象はスチレン類のメチル基の超共役効果を DMA が促進していること以外に説明の仕方がないと思われる。その機構を追究するために, 生長反応が新しく考察された。すなわちラジカル重合において生長反応での主な遷移状態を (3a) とすることである。そのことは生長反

応の活性化エネルギー E_p と, ラジカルからモノマーへの電子移行のしやすさ ($[E_a(\text{M}) - I_p(\text{R})]$ の値で示されるとした) との間に直線関係があることで支持される。ただし $E_a(\text{M})$ はモノマーの電子親和性, $I_p(\text{R})$ はラジカルのイオン化ポテンシャルで, SHMO 法で計算された。この (3a) 式によってメチル化スチレンのラジカル重合におよぼす DMA の効果が説明された。

1 緒 言

1956年に井本・竹本¹⁾はベンゼン中で *p*-メチル-, *p*-エチル-, *p*-第三ブチル-スチレンをアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) でラジカル重合させるにあたり, ジメチルアニリン (DMA) を共存させると,

の順で重合速度に影響をうけることを知った。後に示す図7のとおりである。DMA は AIBN の分解速度に影響をおよぼさないことはすでによく知られているので^{3)~5)}, この結果はおそらく *p*-

アルキル基の超共役効果に DMA が影響をしたのであろう, と推測したが, その詳細の説明を当時はなし得なかった。その後に一応の説明をなしうることになったので, 新しい実験データをつけ加えて, 概要を書いた⁶⁾。本報ではその内容をややくわしく報告したい。

ラジカル重合の場合の生長反応をスチレンで記せば式 (1) にすぎない。また遷移状態としては式 (2) および式 (3) が考えられる。

1) この報文を“ビニル重合 (第318報)”とする。

2) 前報 (第317報), K. Sugiyama, C. Hata, T. Nakaya, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 投稿中。

* 関西大学工学部応用化学科, 564 吹田市千里山

** 大阪大学工学部石油化学科, 565 吹田市山田上

3) M. Imoto, K. Takemoto, *J. Polym. Sci.*, 19, 205(1956)。4) C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy, H. Shalit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 2661(1949)。5) M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, H. Takatsugi, M. Matsuda, *J. Polym. Sci.*, 22, 137(1956)。6) M. Imoto, K. Takemoto, *Technol. Reports Faculty Engineering, Kansai Univ.*, 15, 53(1974)。

このうち(2)はもっとも一般的に考えられる式で、量子化学的に生長反応を考えるときつねに採用されてきた⁷⁾。また(3)の電子移動錯体(CT錯体)となることは最初に Walling によって提出された⁸⁾⁹⁾。Багдасарьян の議論もある¹⁰⁾。そして *p*-置換スチレンのラジカル重合で井本、木下はそれを一部証明しえた¹¹⁾。上に述べた超共役効果は式(3)のようなCT錯体を遷移状態とする考え方で説明しうるように考えられる。本報ではまずその考えから述べてゆく。

2 ラジカル重合の生長反応の機構

井本、木下¹¹⁾は *p*-置換スチレンのラジカル重合における生長反応速度定数 k_p を 30°C で回転セクター法を用いて求め、次式(4)において、Mulliken の電気陰性度 χ (式5)¹²⁾ の計算値とくらべた。

$$\chi = \frac{1}{2} \{ [E_a(M) - I_p(R)] - [E_a(R) - I_p(M)] \} \quad (5)$$

式(5)で E_a は電子親和性, I_p はイオン化ポテンシャル, (M) はモノマー側, (R) はラジカル側であることを示す。たとえば *p*-メトキシスチレンで例示すると図1である。よって χ は式(6)のようにして計算される。

$$\begin{aligned} 2\chi &= [(\alpha - 0.6957\beta) - (\alpha - 0.0450\beta)] \\ &\quad - [(\alpha - 0.0450\beta) - (\alpha + 0.5764\beta)] \\ &= -0.0293\beta \end{aligned} \quad (6)$$

この結果は(3a)よりも(3b)の方が、エネルギー量でいって 0.0293 β だけ生じやすい、ということである。電子の移動にともなう反発エネルギーなどのすべてを E_{RM} で示すと、 E_{RM} は相殺されると仮定してある。この χ を *p*-メチル, *p*-H, *p*-シアノ-スチ

Fig. 1 Highest occupied and lowest vacant orbitals of *p*-methoxystyrene and its radical

Fig. 2 Linear relationship between k_p (30°C) values of *p*-substituted styrenes and Mulliken's χ

レンについても計算し、 k_p と対比させると図2のように直線になった。すなわちラジカルから電子がモノマーの方に移り、(3a)ができやすいほど、 k_p は大きいという結果になる。

さて、本報では新しくこの関係を一般ビニルモノマーに拡張しようとする。そして同時に問題は k_p であるよりも、生長の活性化エネルギー E_p にあると考えた。それは従来は式(7)の

$$k_p = A_p \exp(-E_p/RT) \quad (7)$$

Arrhenius 式で、 A_p を一定として取り扱っていたことへの反省である。表1に若干の代表的な数値をならべたが、 A_p 値は相当に異なる。したがって、エネルギー的に生長反応を扱う場合には k_p 値よりも E_p 値を考える方が直接的である。

E_p との対比をするときに、まず、Evans, Polanyi 型の遷移状態(2)が問題になる。川端¹³⁾は、かつて式(2)に基づいて共役安定化エネルギー ΔE_{RS} を LCAO MO 法で計算した。単位は $-r^2\beta$ であり、表1に記してある。それを用いて E_p と対比させると図3になる。直線とは遠い。よって式(3)のような遷移状態を考えることにする。まず通常の SHMO 法で計算し図4のようにした。計算に必要なパラメーターは省略する。文献¹²⁾にはばよった。それから式(5)によって 2χ を計算した。結果は表2である。

Mulliken の関数 χ と生長反応の活性化エネルギー E_p との関係は表2から図5となり、とうてい一定の関係があるとは考えられない。著者の1人(井本)¹⁴⁾は、かつて Diels-Alder 反応においてジエンから親ジエン因子への電子移動を論じ、そのしやすさが反応を容易にするとの結論を得た。それは上の図2において、

13) 川端成彬, 鶴田禎二, 古川淳二, 工化, 65, 64(1962).

14) 井本 稔, "ジエン反応"(井本 稔, 戸倉仁一郎, "付加反応"), 東京化学同人(1967) p. 209~217.

7) 井本 稔, 竹本喜一, "近代工業化学", 朝倉書店 (1966) 16 上, p. 230 参照.

8) C. Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley and Sons (1957) p. 132~140.

9) a) 文献7)の p. 242~253.

b) M. Imoto, "Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization", ed. by T. Tsuruta, K. F. O'Driscoll, (Marcel Dekker, 1969) p. 1.

10) X. C. Багдасарьян, 井本 稔, 二見 成訳, "ラジカル重合の理論", 朝倉書店 (1964) p. 241.

11) a) M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, *Makromol. Chem.*, 86, 217(1965).

b) 木下雅悦, 井本 稔, 工化, 68, 168(1965).

c) M. Kinoshita, T. Irie, *Makromol. Chem.*, 110, 47 (1967).

12) 米沢貞次郎, ほか4人, "量子化学入門(上)", 化学同人 (1963) p. 128.

Table 1 Several parameters in propagation reaction of radical polymerization

Monomer ^{a)}	$\Delta E_{RS}^{b)}$ ($-\gamma^2\beta$)	$k_p(60^\circ\text{C})$ (1/mol·sec)	E_p (kcal/mol)	$A_p \cdot 10^{-6}$	Lit.
VAc	0.801	2040	5.0	0.32	8)
VC	0.890	12900	3.7	3.3	8)
MA	0.853	1260	4.7	1.53	10)
AN	0.836	425	6	3.66	10)
MMA	0.855	575	4.7	0.70	10)
St	0.859	178	6.9 ¹¹⁾	9.38	11)
<i>p</i> -Me-St	—	—	7.7 ¹¹⁾	—	11)
Bd	0.854	105	9.3	12.0	8)

a) Abbreviations—

VAc: Vinyl acetate, VC: Vinyl chloride, MA: Methyl acrylate, AN: Acrylonitrile, MMA: Methyl methacrylate, St: Styrene, *p*-Me-St: *p*-Methylstyrene, Bd: Butadiene.

b) ΔE_{RS} : Stabilization energy according to the formula (2)¹³⁾. Fig. 3 E_p vs. calculated stabilization energy (ΔE_{RS}), according to formula (2)Table 2 Calculated values of χ , [$E_a(M) - I_p(R)$] and [$E_a(R) - I_p(M)$]

Monomer ^{a)}	2χ	$E_a(M) - I_p(R)$	E_p (kcal/mol)	$E_a(R) - I_p(M)$
VC	+0.071 β	-0.875 β	3.7	-0.946 β
VAc	+0.088	-0.817	5.0	-0.906
MA	-0.458	-0.756	4.7	-0.312
AN	-0.225	-0.770	6.0	-0.544
St	0.000	-0.662	6.9	-0.662
<i>p</i> -Me-St	0.0012	-0.654	7.7	-0.650
Bd	0.000	-0.760	9.3	-0.760

a) Abbreviations are shown in Table 1.

ラジカルからモノマーへ電子が移動する方が k_p が大となるという結論と一致するものであった。そこで k_p でなく、 E_p と対比させようとする本論文においてもラジカル側からモノマー側へ電子が移行するという式 (3a) を考えてみることにする (後で式 (3b) の不可であることも述べる)。すなわち [$E_a(M) - I_p(R)$] なるエネルギー値を E_p と対比させるということである。このエネルギー値が負に大なるほどモノマー側に、ラジカル側から電子が移動しやすく E_p も小さくなるはずである。その計算値は表 2

	Monomer	Radical
VC	$\alpha - 1.0235\beta$	$\alpha - 0.1485\beta$
	α	α
	$\alpha + 0.797\beta$	$\alpha + 2.1285\beta$
VAc	$\alpha - 0.774\beta$	$\alpha - 0.8148\beta$
	α	α
	$\alpha + 0.948\beta$	$\alpha + 0.0425\beta$
MA	$\alpha - 0.4434\beta$	
	α	
	$\alpha + 0.6244\beta$	$\alpha + 0.3128\beta$
AN	$\alpha - 0.3136\beta$	
	α	
	$\alpha + 1.000\beta$	$\alpha + 0.456\beta$
St	$\alpha - 0.6622\beta$	$\alpha - \beta$
	α	
	$\alpha + 0.6622\beta$	$\alpha + \beta$
<i>p</i> -Me-St	$\alpha - 0.6550\beta$	$\alpha - 0.0012\beta$
	α	α
	$\alpha + 0.6515\beta$	$\alpha + \beta$
Bd	$\alpha - 0.76\beta$	
	α	α
	$\alpha + 0.76\beta$	$\alpha + 1.4142\beta$

Fig. 4 Energy levels of π -electrons of vinyl monomers Fig. 5 E_p vs. Mulliken's function, χ

Table 3 Parameters of substituents and heteroatoms

	a^*	b^{**}	l^{***}
-Cl	1.8	0.18	0.8
=O	2	0.2	$\sqrt{2}$
-O-	2	0.2	0.6
$\equiv N$	0.5	0	1.4
-CH ₃	3	-0.1	1
-OCH ₃	0.5	0	0.6

* Coulomb integral of substituent; $\alpha_x = \alpha + a\beta$.** Coulomb integral of carbon atom adjacent to the substituent; $\alpha_{adj} = \alpha + b\beta$.*** Resonance integral between carbon atom and substituent; $\beta_{C-X} = l\beta$.

マーに反応したときの生成錯体は(10)式であろうが、もしさきに

DMA がモノマーに反応すると、モノマー側も電子過剰となり、電子を受け入れがたくなり (3a) が生成しなくなるからである。ただしこの仮定には若干の根拠がある。それは DMA の反応により生成する化合物を極限式で (11) および (12) と書けば明らかに

なるが、(11) の方がはるかに (12) より共役安定化エネルギーが大きいであろう、ということである。共役係数は Багдасарьян によれば¹⁸⁾,

$$\text{CH}_2=\text{CH}- \quad 0.40 \quad \dot{\text{C}}\text{H}_2- \quad 1.23$$

であってもっとも大きい (C_6H_5- では 0.315, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}-$ で 0.59 にすぎない)。したがって (11) の生成による共役安定化エネルギーの増大は、(12) のそれより大きい。いいかえると、(10) よりも (9) の方が生成しやすい。

したがって図7において、[DMA] が増大すると、 E_p は減少し k_p は増大し、重合速度 R_p は増大してゆく。 $R_p = k_p [\text{スチレン}] [\text{ラジカル}]$ の式で計算すると¹⁹⁾, $[\text{ラジカル}] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ にすぎない。[DMA] が $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ をすぎると、 R_p が減少しはじめるのは、反応しうるラジカルがはげしく減少し、DMA はモノマーに反応しはじめるからである。すなわち (10) を生じ、モノマー側は電子を受け入れ難くなる。こうして (3a) は形成されにくくなり、 E_p は逆に大となり、 k_p は小さくなり、 R_p は減少しはじめる。

この考え方は図7の結果を説明する。同時に、(3b) という逆の CT 錯体を考える必要のないことを示すが、それは図5と図6において、 χ 関数値よりも $[(E_a(M) - I_p(R))]$ 値の方が、よく E_p と直線の関係にありえたことも説明している。

つぎに5種のメチル-およびジメチルstyレンを用いて同様の実験を行なった。文献3) (図7) と同じところに行なったが、説明のつかないままに今日まで未発表であった。結果は図8である。図から明らかなように A, B の両群に分類することができる。

A 群: DMA の作用を受けないモノマー

18) 文献10) の p.289.

19) 図8から、 $R_p = 3.3 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$, 表1から、 $k_p (60^\circ\text{C}) = 178 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$, $[\text{モノマー}]_0 = 3.43 \text{ mol/l}$ (図7は 70°C の実験なので図8によって計算)。

Fig. 8 Polymerization of styrene, mono- and dimethylstyrenes by AIBN in the absence and presence of DMA at 60°C

a(—): Styrene, b(■): *p*-Methylstyrene, c(×): 3,4-Dimethylstyrene, d(▲): 2,5-Dimethylstyrene, e(▼): 2,4-Dimethylstyrene, f(●): *m*-Methylstyrene
[Monomer] = 3.43 mol/l, [AIBN] = $1.097 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, in benzene solution.

B 群: DMA の作用を受けるモノマー, その順はつぎのとおりである。

St は DMA によって作用をうける超共役性基である CH_3 基をもたない。*m*-メチル St は CH_3 基が超共役効果を DMA で促進されても、メタ位のビニル基と共役し難いので超共役作用を示すほど (3a) 錯体を形成しやすくなるわけではない。2,5-ジメチルstyレンはオルト位に CH_3 基をもつので、DMA の作用を受けてもよいと一応考えられる。確かに Stuart 模型をくんでも位置のヒズミが適確に存在するとは考えられない。しかし鈴木²⁰⁾, 山本²¹⁾によると、メチルstyレン類におけるビニル基平面とベ

Table 4 Calculated interplaner angle θ of the methylated styrenes from the data of electronic absorption spectra

Monomer	Suzuki ¹⁹⁾ ($^\circ$)	Yamamoto et al. ²⁰⁾ ($^\circ$)
St	0	0
<i>p</i> -Me-St	0	0
<i>o</i> -Me-St	31	—
2,4-diMe-St	30.7	21
2,5-diMe-St	—	31
2,6-diMe-St	54	49

20) H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33, 619(1962).

21) K. Yamamoto, M. Tatsumi, Y. Shomoto, 未発表.

ンゼン平面の面角, それを θ で示すが, その θ は表 4 のとおりである。すなわちオルト位メチル基はビニル基とベンゼン核を共同平面から遠ざけて, 共役を困難にする (おそらく CH_3 基もベンゼン核といくぶん角度をもつようになるかもしれない)。このことがオルト位にある CH_3 基の超共役効果を (元来が超共役効果は弱い) 無くするのである。

また B 群にあって *p*-メチル St がもっとも強く DMA の作用を受けることは以上の説明から当然である。3, 4-ジメチル St で効果が弱まるのは, *p*- CH_3 基の効果を *m*- CH_3 基が交錯共役効果で減殺するからであり, 2, 4-ジメチル St が微弱な効果を示すのみなのは, *o*- CH_3 基による θ 角の発生が, *p*- CH_3 基の効果をほとんどまったく消してしまうせいである。

以上によって図 7, 8 に得られた結果を説明しえた。くり返すと, それはラジカル重合の生長反応機構がラジカル側からモノマー側へ電子を移動させて (3 a) のような CT 錯体を形成することを, 遷移状態のおもな状態と考えることを示すものである。

4 実 験

4.1 モノマーの合成

p-メチル-, *p*-エチル-および *p*-第三ブチルスチレンは, 以下のように相当するアルキルベンゼンから合成した²²⁾。

また *m*-メチルスチレンは, 文献²³⁾にしたがい *p*-ニトロトルエンから以下の方法で合成した。

2, 4-ジメチル-, 2, 5-ジメチル-および 3, 4-ジメチルスチレンは, 相当するキシレンを原料とし, *p*-アルキルスチレンの場合と同様の方法で合成した²⁴⁾。ただし置換アセトフェノンの Meerwein-Ponndorf 還元は 3, 4-ジメチル誘導体の場合には成功しな

Table 5 Physical properties of substituted styrenes

Styrene	bp (°C) (mmHg)	sg	Refractive index
<i>p</i> -Methyl	58 (7)	$d_4^{25} = 0.890$	$n_D^{25} = 1.5393$
<i>p</i> -Ethyl	68 (10)	$d_4^{20} = 0.9070$	$n_D^{25} = 1.5349$
<i>p</i> - <i>t</i> -Butyl	90~92 (10)	$d_4^{23} = 0.8739$	$n_D^{20} = 1.5212$
<i>m</i> -Methyl	90~91 (30)	$d_{25}^{25} = 0.9032$	$n_D^{24} = 1.5392$
2, 4-Dimethyl	90 (25)	$d_{25}^{25} = 0.9048$	$n_D^{20} = 1.5425$
2, 5-Dimethyl	81~83 (23)	$d_{25}^{25} = 0.9050$	$n_D^{20} = 1.5389$
3, 4-Dimethyl	86~88 (20)	$d_{25}^{25} = 0.9200$	$n_D^{20} = 1.5420$

かった。この場合については, オートクレーブ中, 銅クロム酸化物または Raney ニッケルを触媒とする直接水素化により 3, 4-ジメチルフェニルカルビノールを 90% 収率で得ることができた。

4.2 試剤の精製

合成したモノマーはすべて, 塩化カルシウム上で乾燥したのち, 窒素気流下で減圧蒸留により精製した。使用直前にふたたび 40cm の Stedman 管を通して蒸留した。還流比は 10 : 1 および 6 : 1 であった。モノマーの物理定数を表 5 に示す。構造を確かめるために IR 分析も行なった。

スチレンおよび AIBN の精製は常法によった。DMA は窒素気流下で蒸留し貯蔵したのち, 使用直前に Vigreux 管を用いて減圧蒸留した (bp 68°C/10 mmHg)。

4.3 重合方法

重合初速度をもとめるためにディラトメトリーと封管法を併用した。ディラトメーターには種々の型のものを用いたが, いずれも全容量は約 4.5 ないし 5.5 ml, 毛細管の径は約 0.3 ないし 0.5 mm であった。なお重合操作は常法により, 重合温度はディラトメトリーでは $\pm 0.02^\circ\text{C}$, 封管法では $\pm 0.05^\circ\text{C}$ に調節した。

本研究にあたり, $I_p(R)$ および $E_A(M)$ 値の計算に援助たまわった関西大学工学部高木 勉氏に感謝します。

22) C. G. Overberger, C. Frazier, J. Mandelman, H. G. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3326 (1951).

23) C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, J. H. Saunders, *ibid.*, **68**, 736 (1946).

24) C. S. Marvel, J. H. Saunders, C. G. Overberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1085 (1946).

A Consideration on Propagation Mechanism of Radical Polymerization —Influence of *N,N*-Dimethylaniline on the Hyperconjugation Effect in Radical Polymerization of Methylated Styrenes†—

Minoru IMOTO* and Kiichi TAKEMOTO**

* Faculty of Engineering, Kansai University;
Senriyama, Suita-shi 564 Japan

** Faculty of Engineering, Osaka University;
Yamada-ue, Suita-shi 560 Japan

The polymerization of methylated styrenes initiated by AIBN was carried out in benzene in absence and presence of *N,N*-dimethylaniline (DMA). In the case of *p*-methyl-, *p*-ethyl-, 3,4-dimethyl- or 2,4-dimethyl-styrenes, the rate of polymerization (R_p) increased and then, after passing a maximum, decreased, with increasing concentration of DMA. On the other hand, R_p of styrene, *m*-methyl-, *p*-*t*-butyl- or 2,5-dimethyl-styrenes was independent of the presence or absence of DMA. These phenomena could be explained by considering that the hyperconjugation effect of methyl group of styrenes was stimulated by DMA. In order to investigate the exact mechanism of the stimulation, the propagation reaction of the vinyl polymerization via radical mechanism was discussed.

As a principal transitional complex in the propagation step of radical polymerization, (3a) was considered.

This consideration was found to be supported by the linear relationship between activation energy of the propagation step (E_p) and easiness of transfer of electron from radical end to monomer, which was expressed by $[E_s(M) - I_p(R)]$, where $E_s(M)$ is electron affinity of monomer and $I_p(R)$ is ionization potential of radical. $E_s(M)$ and $I_p(R)$ were calculated by SHMO method.

Granting that (3a) is a transitional complex, the effect of DMA on the rate of polymerization of methylated styrenes could be explained well.

† Vinyl Polymerization. 318.