(日本化学会誌, 1976, (1), p. 166~170)

アルキルビニルケトンとスチレンとのラジカル共重合

(1975 年 5 月 23 日 受理)

内藤 郁夫・木下 堯博・鉛山 洋一*

7 種類のアルキルビニルケトン (AVK, M_2) を合成し, スチレン (St, M_1) との共重合を行なった。AVK は二つの安定な立体配座 *s-cis* と *s-trans* を任意の割合でもつが, 反応性比 r_1 はほぼ同じ値であった。優先的に *s-cis* 体である *t*-BuVK と PhVK を除き, 共重合パラメーター, Q 値, e 値はアルキル置換基の Taft の σ^* 値に比例しており, (1), (2) 式で示された。*t*-BuVK の反応性比 r_2 (2.42) はほかの AVK にくらべいじりく大きい。このことは重合中における立体反発により説明できる。

$$Q = -0.87 \sigma^* + 1.25 \quad (1)$$

$$e = 0.29 \sigma^* + 0.69 \quad (2)$$

他の AVK と明確に異なる *t*-BuVK の Q 値, e 値は *s-cis* 体の値である。

1 緒 言

アルキルビニルケトン (以下 AVK と略記する) はその立体配座において *s-cis*, *s-trans* の二つの安定な構造をとり (図式 1), その割合はアルキル基のカサ高さにより決まり, それらの立体配座異性体の割合はビニル基末端水素の化学シフトの差から求められる。また AVK の二重結合パラメーター ($\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$, $\nu_{\alpha-\beta}$, $\nu_{\beta-\gamma}$) はアルキル置換基の Taft σ^* 値に比例し, 低波数側にシフトすることも示した⁹⁾。

このような二つの立体配座をもつ AVK についてラジカル共重合が多く研究者により報告されたが^{9)~11)}, 一連の AVK についてアルキル基の相違がその共重合パラメーターにおよぼす影響についての考察はない。スチレン (以下 St と略記する) とのラジカル共重合においてアクリル酸アルキル⁶⁾, メタクリル酸アルキル⁷⁾での報告と同様に AVK の共重合においてもその共重合パラ

メーターは, アルキル基の Taft の σ^* 値の一次に依存しているかどうか, またその立体配座の影響が少しでも知られるのではと考え実験を行なった。

AVK としてメチルビニルケトン (MVK), エチルビニルケトン (EtVK), プロピルビニルケトン (*n*-PrVK), イソプロピルビニルケトン (*i*-PrVK), シクロヘキシルビニルケトン (*cyclo*-HexVK), *t*-ブチルビニルケトン (*t*-BuVK), フェニルビニルケトン (PhVK) の 7 種類の AVK を合成し, アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤に St とのラジカル共重合を行ない, その共重合性に対するアルキル置換基の影響を考察した。

2 実 験

2.1 AVK の合成

(1) **MVK**: アセトンとホルムアルデヒドとを気相で水酸化ナトリウム触媒下に付加させ, 4-ヒドロキシ-2-ブタノンを合成し, シュウ酸により脱水し合成した⁸⁾。

(2) **EtVK, *n*-PrVK, *i*-PrVK, *cyclo*-HexVK**: 相当する塩化アシルにエチレンを無水塩化アルミニウム触媒により付加させ, 相当する 4-クロロ-2-ブタノンを合成し⁹⁾, エーテル中でトリエチルアミンにより脱塩酸し合成した¹⁰⁾。

(3) ***t*-BuVK**: ビナコロン, パラホルムアルデヒド, ジメチルアミン塩酸塩から Mannich 塩を合成した (収率 95~8%, mp 131~132°C)。生成した Mannich 塩を熱分解しビニルケトンを合成した¹¹⁾。

(4) **PhVK**: ベンゼンに 3-クロロプロピオン酸クロリドを塩化アルミニウム触媒下に付加させ, 1-フェニル-3-クロロ-1-プロパノンを合成した¹²⁾ (収率 71.5%, mp 48~49°C)。生成した

Scheme 1 Conformations of alkyl vinyl ketones

* 九州産業大学写真学科, 813 福岡市東区松香台

- 1) I. Naito, A. Kinoshita, N. Zonemitsu, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 印刷中。
- 2) 木下堯博, 内藤郁夫, 鉛山洋一, 米光直志, 第 10 回化学関連支部合同九州大会予稿集, p. 18(1972)。
- 3) F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1527 (1948)。
- 4) 後根譲二, 大津隆行, *工化*, 71, 722(1968)。
- 5) a) 大津隆行, 後根譲二, 井本 稔, *工化*, 69, 516(1966).
b) 鈴木次章, 横田和明, 高田善之, 第 16 回高分子学会年次大会要旨集, p. 134(1967)。
- 6) T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39, 2257(1966)。

- 7) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *Polym. Lett.*, 3, 113(1965)。
- 8) 神原 周, 他, 編集, “高分子実験学講座 9 単量体合成法”, 共立出版(1965)p. 182。
- 9) P. R. Thomas, *Polymer*, 5, 525(1964)。
- 10) E. M. McMahon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 2971(1941)。
- 11) C. G. Overberger, *J. Polym. Sci.*, C, 1963, 325。

Table 1 Results of IR, UV and NMR measurements for alkyl vinyl ketones

	AVK	MVK	EtVK	<i>n</i> -PrVK	<i>i</i> -PrVK	cyclo-HexVK	<i>t</i> -BuVK	PhVK
IR ^{a)}	$\nu_{C=O\ s-trans}(cm^{-1})$	1707	1706	1704	1703	1698	1695	1678
	$\nu_{C=O\ s-trans}(cm^{-1})$	1688	1689	1688	1683	1677	1686	1663
	$A_{s-trans}/A_{s-trans}^d$	0.46	0.64	0.69	1.97	1.28	18.3	3.00
	$\nu_{C=C\ s-trans}(cm^{-1})$	1616	1617	1616	1613	1612	1613	1599
	$\nu_{C=C\ s-trans}(cm^{-1})$	1618	1620	1620	1619	1619	1619	1612
UV ^{b)}	K-band max(nm)	211.4	211.9	212.0	214.7	215.2	218.7	257.0
	$\epsilon_{max}(l/mol\cdot cm)$	7060	5910	5230	5610	5490	5990	7260
	R-band max(nm)	321.4	322.0	323.1	326.8	324.8	329.2	352.4
	$\epsilon_{max}(l/mol\cdot cm)$	25.5	24.0	26.0	24.9	20.2	25.3	55.0
NMR ^{c)}	$\delta_{cis}(ppm)$	6.11	6.12	6.12	6.16	6.16	6.26	6.35
	$\delta_{trans}(ppm)$	5.82	5.76	5.74	5.66	5.68	5.60	5.83
	$\delta_{geminal}(ppm)$	6.31	6.35	6.35	6.40	6.42	6.82	6.80
	$J_{cisH-transH}(Hz)$	3.8	3.6	3.5	3.4	3.1	2.6	2.4
	$J_{cisH-gemH}(Hz)$	17.5	17.7	17.4	17.6	17.3	16.9	17.6
	$J_{transH-gemH}(Hz)$	8.2	8.9	8.3	9.3	9.0	10.1	10.3

a) IR spectra were measured in carbon tetrachloride ($4.0\sim 8.0\times 10^{-2}$ mol/l) at room temperature.

b) UV spectra were measured in methanol at room temperature.

c) NMR spectra were measured with 0.5 mol/l carbon tetrachloride solutions with internal standard TMS at 35°C.

d) Ratio of absorption coefficients of C=O stretching bands

1-フェニル-3-クロロ-1-プロパノンとはトリエチルアミンにより脱塩酸し, PhVK を合成した。

(5) 合成した AVK: IR, NMR でその構造を確認した。AVK の IR スペクトルでの $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$, UV スペクトルでの KR 吸収帯, NMR スペクトルでのビニル基水素の化学シフト測定値は表1に掲げる。

(6) AVK, アクリルアルデヒド, St の電子状態の計算: 京都大学工学部米田茂夫博士の組まれた SCF-CNDO/2 プログラムを使用し, 以下のデータで計算した。

$r_{C=C}=1.34\text{ \AA}$, $r_{C-C}=1.48\text{ \AA}$, $r_{C=O}=1.21\text{ \AA}$, $r_{CO-C}=1.54\text{ \AA}$, $r_{C-C}=1.54\text{ \AA}$, $r_{C-C(phenyl)}=1.393\text{ \AA}$, $r_{C-H(vinyl)}=1.08\text{ \AA}$, $r_{C-H(acetyl)}=1.09\text{ \AA}$, $r_{C-H(alkyl)}=1.10\text{ \AA}$, $r_{C-H(phenyl)}=1.08\text{ \AA}$, $r_{C-H(formyl)}=1.209\text{ \AA}$

$\angle C_{sp^3}=109^\circ 28'$, $\angle C_{sp^2}=120^\circ$

2.2 St(M_1) と AVK(M_2) との共重合

(1) 試薬: St, AIBN は市販品を常法により精製した。合成した AVK は蒸留をくり返し精製し, 重合前にその純度をガスクロマトグラフィーにより確認した。

(2) 重合: AVK, St, AIBN (1.0×10^{-2} mol/l) を所定量内容積 15 ml のアンプルに仕込み, 2 回凍結脱気をくり返し, 封管した。重合は $50.00\pm 0.05^\circ\text{C}$ 恒温槽中静置重合を行なった。生成ポリマーは元素分析からその共重合組成比を決定した。

3 結果および考察

3.1 AVK の反応性

7 種類の AVK(M_2) と St(M_1) とのラジカル共重合を 50°C で行なった。この共重合結果から共重合組成曲線を図1~2に示す。

これらの共重合データから Fineman-Ross 法でモノマーの共重合性比 (r_1, r_2), さらに Alfrey-Price 法で AVK の Q, e 値を求めた。これらの求めた値は表2に示す。なおこの表でアクロレイ

Fig.1 Composition curves of free radical copolymerization of St(M_1) with MVK, EtVK and *n*-PrVK

The copolymerizations were carried out at 50.0°C by using AIBN (1.0×10^{-2} mol/l).

○: St-MVK system, △: St-EtVK system, □: St-*n*-PrVK system.

ンの値は木下¹³⁾の値である。MVK, PhVK の値については多くの研究者により報告されている。MVKの 実験値は報告された Q 値より大きい, 著者らの実験したほかの AVK の値とほぼ等しい値であった。 r_1 値はこれらすべての AVK で $0.22\sim 0.25$ となりほぼ等しい値であり, アクリル酸アルキル⁹⁾やメタクリル酸アルキルで認められたようなアルキル基の違いによる相対反応性の明確な差はない。 r_2 値は *t*-BuVK を除き $0.45\sim 0.60$ となり, *t*-BuVK のみ 2.42 と大きい値となった。

生長末端が AVK である中間ラジカルの立体配座はモノマーのそれと同様に典型的な二つの生長ラジカルのモデルが考えられる(図式2)。この図において(A)はアシル基のカルボニルがモノマーにおける *s-trans* 立体配座と同様外に向いた中間体ラジカル, (B)は逆にカルボニル基が向いた中間体ラジカルである。生長反応の活性化エネルギーにくらべその立体配座間のエネルギー差は

12) C. S. Marvel, D. J. Carey, *J. Org. Chem.*, **24**, 957(1957).

13) 木下泰男, 高分子化学, **27**, 469(1970).

Fig. 2 Composition curves of free radical copolymerization of St(M_1) with *i*-PrVK, *cyclo*-HexVK, *t*-BuVK and PhVK

The copolymerizations were carried out at 50.0°C by using AIBN (1.0×10^{-2} mol/l).

○ : St-*i*-PrVK system, △ : St-*cyclo*-HexVK system, □ : St-*t*-BuVK system, ● : St-PhVK system.

Table 2 Results of copolymerization of AVK (M_2) with styrene (M_1)

AVK	r_1	r_2	$1/r_1$	Q_2	e_2	Taft's σ^*	Ref.
MVK	0.24	0.52	4.17	1.32	0.64	0.0	
	0.29	0.35	3.45	0.69	0.68		3)
	0.35	0.27	2.85	0.94	0.83		4)
EtVK	0.23	0.51	4.35	1.35	0.70	-0.10	
	0.70	0.12	1.43	0.41	0.77		4)
<i>n</i> -PrVK	0.22	0.45	4.55	1.35	0.72	-0.115	
<i>i</i> -PrVK	0.22	0.57	4.55	1.44	0.64	-0.19	
<i>cyclo</i> -HexVK	0.22	0.47	4.55	1.37	0.61	-0.15	
<i>t</i> -BuVK	0.24	2.42	4.17	2.01	-0.06	-0.30	
PhVK	0.21	0.30	4.76	1.26	0.86	0.60	
	0.107	1.10	9.35	2.90	0.66		5a)
	0.19	0.41	5.26	1.47	0.88		5b)
Acrylaldehyde	0.25	0.25	4.00	0.78	0.81	0.49	13)

Table 3 K and ΔF values ($F_{s-cis} - F_{s-trans}$) of alkyl vinyl ketones at 35°C

AVK	Chemical shift difference (ppm) ^{a)}	K s -cis/ s -trans	$\Delta F \times 10$ (kcal/mol)
MVK	0.29	0.34	6.63
ErVK	0.36	0.61	3.03
<i>n</i> -PrVK	0.38	0.71	2.12
<i>i</i> -PrVK	0.50	1.70	-3.23
<i>cyclo</i> -HexVK	0.48	1.46	-2.30
<i>t</i> -BuVK	0.66	11.2	-14.7
Acrylaldehyde	0.16 ¹⁶⁾	0.02	ca. 25

a) The chemical shift difference between *cis* and *trans* protons.

それほど大きくはないが、アクリルアルデヒド、MVA でもその回転障壁はそれぞれ 5.0 kcal/mol¹⁴⁾, 3.9 kcal/mol¹⁵⁾ 以下と報告されており、*t*-BuVK の共重合の場合、その生長中間ラジカルはアルキル基の主鎖との立体反発により(B)の立体配座をとり、

Scheme 2 Configurations of propagating alkyl vinyl ketone radicals

The type(A) showed that the carbonyl group faced to outside.

The type(B) showed that the carbonyl group faced to inside and propagating radical was hindered by alkyl group.

Fig. 3 Relations between Q and e values of alkyl vinyl ketones and Taft's σ^* values of the alkyl groups

● : Relation between Q and σ^* values.

○ : Relation between e and σ^* values.

1 : MVK, 2 : EtVK, 3 : *n*-PrVK, 4 : *i*-PrVK, 5 : *cyclo*-HexVK, 6 : *t*-BuVK, 7 : PhVK, 8 : Acrylaldehyde (ref. 13)

生長末端がほかの AVK であるラジカルにくらべ St への攻撃が起こりにくいと考えられる。表 3 に NMR から求めた 35°C における *s*-cis 体、*s*-trans 体の比(K)、およびそのときの *s*-cis 体、*s*-trans 体の自由エネルギー差(ΔF)¹⁾を示す。これらの値はモノマーの値であり、生長ラジカル値ではないが *t*-BuVK の K 、 ΔF いずれも生長末端ラジカルは(B)の立体配座を取りやすいと考えられる。これから *t*-BuVK の共重合のみほかの AVK と異なりその r_2 値が 2.42 と大きい値となったのであろう。

3.2 AVK の Q , e 値に対するアルキル置換基の影響

AVK の Q , e 値に対するアルキル置換基の影響を考察するために図 3 に Q , e 値をアルキル基の Taft's σ^* 値に対しプロットした。図から明らかなように *t*-BuVK, PhVK を除き、それぞれよい直線関係が認められ、式(1)、(2)で近似できる。式(2)の σ^*

$$Q = -0.87 \sigma^* + 1.25 \quad (1)$$

$$e = 0.29 \sigma^* + 0.69 \quad (2)$$

値は 0.29 とアクリル酸エステル⁶⁾, メタクリル酸エステル⁷⁾での σ^* 値 (それぞれ約 0.86¹⁷⁾, 約 0.36¹⁷⁾) とくらべ期待したほど大きくなく、(1)式の σ^* 値は -0.87 と上記のモノマー (アク

14) J. Courtieu, Y. Gounell, P. Counell, S. K. Kan, *Org. Magnetic Resonance*, 6, 151(1974).

15) W. G. Fateley, R. K. Harris, F. A. Miller, R. E. Witkowski, *Spectrochim. Acta*, 21, 231(1965).

16) A. W. Douglas, J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectro.*, 16, 1 (1965).

Table 4 Calculated values of alkyl vinyl ketones by SCF-CNDO/2 method

AVK		Formal charge		C Electron density	C=C Bond order	Total energy difference (kcal/mol) ^{a)}
		C	C			
MVK	<i>s-trans</i>	-0.0086	-0.0445	0.9652	0.9587	1.01
	<i>s-cis</i>	0.0046	-0.0477	0.9474	0.9570	
EtVK	<i>s-trans</i>	-0.0093	-0.0458	0.9661	0.9585	0.94
	<i>s-cis</i>	0.0045	-0.0495	0.9483	0.9567	
<i>n</i> -PrVK	<i>s-trans</i>	-0.0097	-0.0456	0.9668	0.9586	0.93
	<i>s-cis</i>	0.0046	-0.0495	0.9486	0.9568	
<i>i</i> -PrVK	<i>s-trans</i>	-0.0092	-0.0459	0.9617	0.9579	2.34
	<i>s-cis</i>	0.0044	-0.0476	0.9441	0.9564	
<i>t</i> -BuVK	<i>s-trans</i>	-0.0124	-0.0495	0.9595	0.9571	14.43
	<i>s-cis</i>	0.0061	-0.0470	0.9454	0.9553	
PhVK	<i>s-trans</i>	-0.0640	-0.0367	0.9519	0.9587	
	<i>s-cis</i>	0.0020	-0.0479	0.9700	0.9517	
Acrylaldehyde	<i>s-trans</i>	-0.0079	-0.0388	0.9439	0.9537	1.02
	<i>s-cis</i>	0.0003	-0.0399	0.9531	0.9549	

a) $E_{\text{total } s\text{-trans}} - E_{\text{total } s\text{-cis}}$

リル酸エステルで約 0.34¹⁷⁾) と異なり負となった。AVK の二重結合パラメーターはいずれも Taft's σ^* 値に比例し, そのアルキル基をメチル基より *t*-ブチル基まで置換すると低波数側にシフトする。このことから明らかなようにアルキル基の誘起効果によりビニル基の共役エネルギーは増加し, 分極などの極性値は減少する。これにより (1) 式の σ^* 値は負, (2) 式の σ^* 値は正になった。

最近 Radeglia ら¹⁸⁾ は $\log Q$ と π 結合次数とが比例することを報告している。これにより AVK の $\log Q$ 値をビニル基 π 結合次数に対しプロットした (図 4)。この図において (1) 式の関係に乗らなかった *t*-BuVK, PhVK については *s-cis* 体の π 結合次数, ほかの AVK では *s-trans* 体での値を用いた。SCF-CNDO/2 法によるビニル基の炭素形式荷電および π 結合次数の計算値は表 4 に示す。なおこの図には比較のためエチレン, 塩化ビニル, 二塩化ビニリデン, スチレン, アクリロニトリル, アクリル酸, アクリルアミドの値もプロットした。使用した π 結合次数はエチレンについては Radeglia らの値¹⁸⁾, スチレンについては著者らの計算値, 他のモノマーについては米沢¹⁹⁾ の報告値である。 Q 値は Young の値²⁰⁾ を使用した。図 4 から明らかなように $\log Q$ と π 結合次数とはよい直線関係を示し, *t*-BuVK と PhVK との Q 値は *s-cis* 体での値であると考えられる。さらに $\log Q$ 値と UV スペクトルでの K 吸収帯との関係が太津ら²¹⁾ により報告されてい

Fig. 4 Relation between $\log Q$ and SCF- π -bond order
Relation between $\log Q$ of AVK and SCF- π -bond order was enlarged in the upper right side.

1: MVK, 2: EtVK, 3: *n*-PrVK, 4: *i*-PrVK, 5: *t*-BuVK, 6: PhVK, 7: Ethylene, 8: Vinyl chloride, 9: Vinylidene dichloride, 10: St, 11: Acrylamide, 12: Acrylonitrile, 13: Acrylaldehyde, 14: Acrylic acid

る。*t*-BuVK の K 吸収帯は 218.7 nm に観測されたが, ほかの AVK にくらべ λ_{max} が 4~5 nm ずれることによりその Q 値が 2.01 にも増加するとは考えられず, *s-cis* 体の値と考える方が妥当であろう。PhVK もその λ_{max} は 257 nm に現われることにより Q 値はより詳細に検討する必要がある。

終りに NMR 測定に御便宜をいただきました本学工学部米光直志先生, SCF-CNDO/2 プログラムを提供していただきました京都大学工学部米田茂夫博士, 実験に協力していただきました本学写真科仲里盛雄先生に厚くお礼を申し上げます。

17) 文献中の図から読みとった。

18) R. Radeglia, E. Gey, *J. Prakt. Chem.*, 314, 43(1972).

19) 米沢貞次郎, 有合化, 28, 1197(1970).

20) L. J. Young, J. Brandrup, E. H. Immergut edit., "Polymer Handbook", 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y. (1975)p. II, 387.

21) T. Ito, T. Otsu, M. Imoto, *Polymer Lett.*, 4, 81(1966).

Radical Copolymerization of Alkyl Vinyl Ketone with Styrene

Ikuo NAITO, Akihiro KINOSHITA and Yoichi NAMARIYAMA

*Department of Photography, Kyushu Sangyo University ;
Matsugadai, Higashi-ku, Fukuoka-shi 813 Japan*

Seven alkyl ketones (AVK, M_2) were synthesized and copolymerized with styrene (St, M_1). Although AVKs have two stable conformers, *s-cis* and *s-trans* capable of existing in all proportions, the reactivity ratio r_1 is nearly the same. Copolymerization parameters, Q and e , except those of *t*-BuVK and PhVK, which are preferentially the values for *s-cis* conformation, parallel the Taft's σ^* values of the alkyl groups, as shown in the equation (1) and (2).

$$Q = -0.87 \sigma^* + 1.25 \quad (1)$$

$$e = 0.29 \sigma^* + 0.69 \quad (2)$$

The reactivity ratio r_2 of *t*-BuVK (2.42) is much larger than those of other AVKs (0.45~0.60). This fact could be explained in terms of the steric hindrance in the polymerization. The Q and e values of *t*-BuVK, which are distinctly different from those of other AVKs, were considered to be the values for *s-cis* form.