(日本化学会誌, 1977, (8), p. 1216~1219)

クロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)- 有機ハロゲン化物系によるメタクリル酸メチルの重合

(1977 年 3 月 14 日 受理)

亀 田 徳 幸*

クロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I) (Ir 錯体)-有機ハロゲン化物系によるメタクリル酸メチル (MMA) の重合をベンゼン中で行なった。有機ハロゲン化物の種類を変えて重合を行なったところ、四塩化炭素 (CCl₄)、四臭化炭素およびプロモホルムに重合活性が認められた。ベンゼン溶液中、Ir 錯体-CCl₄ 系で動力学的検討を加えた結果、重合速度 (R_p) は CCl₄ の低濃度の範囲では、次式にしたがうことがわかった。

$$R_p = k [\text{Ir 錯体}]^{0.5} [\text{CCl}_4]^{0.5} [\text{MMA}]^{1.0}$$

見かけの活性化エネルギーは 17.6 kcal/mol であった。

スチレンと MMA との共重合による組成曲線は通常のラジカル重合と一致していること、MMA の重合反応において 1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルおよび *p*-ベンゾキノンにより禁止作用が認められることから、この開始系はラジカル重合であることを明らかにした。

1 緒 言

ホスフィンを配位子とする 0 価の遷移金属ホスフィン錯体¹⁾、カルボニルホスフィン錯体²⁾は有機ハロゲン化物の存在下でメタクリル酸メチル (以下 MMA と略記する) のラジカル重合開始剤となることは、すでに報告されている。

これに対して、著者らは、配位子としてホスフィンを含む 1 価または 2 価の白金族錯体と有機ハロゲン化物の系³⁻⁷⁾によるビニルモノマーの重合開始性について研究してきた。既報⁵⁾において、クロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ロジウム (I) (以下 Rh 錯体と略記する)-有機ハロゲン化物の系による MMA の重合開始性について検討した結果、有機ハロゲン化物としては、四ハロゲン化炭素のみに重合活性が認められること、また動力学的考察から、通常のラジカル重合速度式にしたがうことを報告した。

今回は Rh 錯体の中心金属をイリジウムに置き換えたクロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I) (以下 Ir 錯体と略記する) の重合開始性について検討した。Ir 錯体もまた有機ハロゲン化物との組み合わせにより MMA に対し、重合開

始能を有することを見いだした。Ir 錯体といろいろの有機ハロゲン化物との組み合わせによる MMA の重合開始性、および有機ハロゲン化物として CCl₄ を用いた系で動力学的検討を加えた結果について報告する。

2 実 験

2.1 実験試料

モノマーである MMA およびスチレンは市販品を常法により精製した。ベンゼンならびに有機ハロゲン化物のうち、CCl₄、クロロホルム (CHCl₃)、およびジクロロメタンは常法により、また四臭化炭素 (CBr₄) は再結晶して精製し、その他の有機ハロゲン化物は、試薬特級品を常圧または減圧下で蒸留して使用した。重合禁止剤である 1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル (DPPH) は再結晶により精製した。重合物の沈殿剤であるメタノールは試薬一級品を蒸留して用いた。

Ir 錯体は市販品 (Strum 社製) をそのまま使用した。

2.2 重合方法

重合は容積約 30 ml の三方コック付き反応管を用いた。Ir 錯体は MMA に対して溶解性が低いので、既報⁵⁾と同様に均一系で反応を行なうためにベンゼン溶液中で重合を行なった。あらかじめ窒素置換した反応管内に所定量の Ir 錯体に加え、ベンゼンで溶解し、添加物、モノマーの順に入れ、反応管内を窒素置換したのち、氷中で冷やし、最後に有機ハロゲン化物を加えた。添加物は必要に応じて入れた。反応は恒温油浴中で所定時間行ない、その後反応混合物を多量のメタノール中にそそぎ込み、重合体を沈殿させた。重合体を分別し、メタノールで洗浄後室温中で恒量に達するまで減圧乾燥し、秤量した。

スチレンと MMA との共重合に対する重合方法、分離操作、

* 日本大学理工学部化学教室, 274 船橋市習志野台

- 1) C. H. Bamford, G. C. Eastmond, K. Hargreaves, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 175 (1968).
- 2) C. H. Bamford, G. C. Eastmond, W. R. Maltman, *ibid.*, **61**, 267 (1965).
- 3) 亀田徳幸, 今村喜夫, 竹田政民, *工化*, **71**, 612 (1968).
- 4) 亀田徳幸, 今村喜夫, 竹田政民, *日化*, **1974**, 346.
- 5) N. Kameda, N. Itagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2597 (1973).
- 6) 亀田徳幸, 板垣紀子, *日化*, **1975**, 184.
- 7) 亀田徳幸, *日化*, **1976**, 682.

および重合収率の測定は単独重合に準じて行なった。重合収率はすべて 5% 以内にとどめた。

分子量、重合体の立体規則性、および共重合体の単量体組成測定用の試料についてはベンゼン-メタノール系による再沈殿法で精製した。

2.3 分子量測定

生成したポリメタクリル酸メチル(PMMA)の平均分子量($\bar{M}_n$)は Ubbelohde 型粘度計を用いて、 CHCl_3 溶液、25°C で極限粘度 $[\eta]$ を測定し、次式⁸⁾ から求めた。

$$[\eta] = 3.4 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.83}$$

2.4 重合体の立体規則性および共重合の単量体組成

PMMA の立体規則性は 15% CHCl_3 溶液、80°C で、またスチレンと MMA との共重合体中の単量体組成は 10% CCl_4 溶液、100°C で、いずれも高分解能核磁気共鳴スペクトル(NMR スペクトル)の測定結果から計算した。

2.5 スペクトルの測定

NMR スペクトルは日本電子製 C-60 HL 型高分解能核磁気共鳴分光器を用いた。また赤外吸収スペクトル(IR スペクトル)は日本分光製 IR-G 型分光光度計を使用した。

3 結果と考察

3.1 有機ハロゲン化合物の影響

Ir 錯体と有機ハロゲン化合物(RX)との系による MMA の重合をベンゼン中 60°C で行なった。重合時間は重合活性が認められたものについては 3 時間とし、認められなかったものは 5 時間とした。

同じ条件下で Ir 錯体単独では重合活性を示さないことを確認した。

検討した RX は CCl_4 , CHCl_3 , ジクロロメタン, 塩化 n -ブチル, 塩化ベンジル, クロロベンゼン, CBr_4 および ブロモホルム(CHBr_3)である。このうち重合活性が認められたものを表 1 に示す。

この結果は RX の種類により重合開始能が変化することを示している。

生成したポリマーの配置を NMR スペクトルから、トリアッド構造を調べたところ、既報⁷⁾ とほぼ一致し、通常のラジカル開始剤で重合した場合と一致する。このことから生長過程はラジカル的であると考えられる。

3.2 開始剤濃度、モノマー濃度と重合速度の関係

Ir 錯体- CCl_4 系で 50°C、ベンゼン中において MMA の重合を

Table 1 Polymerization of MMA by the use of Ir complex-organic halide initiator at 50°C

$[\text{MMA}] = 5.84 \text{ mol/l}$, $[\text{Ir complex}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{CCl}_4] = 0.26 \text{ mol/l}$, in benzene

RX	Time (hr)	Yield (%)	$\bar{M}_n (\times 10^{-5})$
CCl_4	3	25.7	1.88
CBr_4	3	5.3	0.36
CHBr_3	3	12.5	3.94

8) S. N. Chinai, J. D. Matlack, A. L. Resnick, R. J. Samuels, *J. Polym. Sci.*, 17, 391(1955).

Fig. 1 Relationship between R_p and the concentration of CCl_4 at 50°C

$[\text{MMA}] = 5.84 \text{ mol/l}$, $[\text{Ir complex}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, in benzene

行ない、重合速度(R_p)を求めて、動力学的検討を加えた。

3.2.1 CCl_4 濃度の変化: Ir 錯体濃度 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, および MMA 濃度 5.84 mol/l を一定にたもって、 CCl_4 濃度をいろいろ変化させて重合を行ない、 R_p と $[\text{CCl}_4]^{0.5}$ の関係をプロットしたものが図 1 である。

CCl_4 濃度が 0.26 mol/l 以下のところでは、 R_p は CCl_4 濃度の 0.5 次に比例することが認められるが、それ以上の濃度では R_p は増加せず、ほとんど一定となることがわかった。この結果は Rh 錯体と比較して Ir 錯体を用いた場合、 CCl_4 の高濃度まで重合活性が持続する。これは中心金属の違いが CCl_4 との反応性に影響を与えるものと考えられる。以後の実験における CCl_4 濃度は 0.26 mol/l を基準にした。

3.2.2 Ir 錯体濃度の変化: つぎに MMA 濃度 5.84 mol/l , および CCl_4 濃度 0.26 mol/l を一定にたもって、Ir 錯体濃度を变化させて重合を行ない、 R_p と $[\text{Ir 錯体}]^{0.5}$ の関係をプロットしたものが図 2 である。

この図から、プロットは直線上にのり、 R_p は Ir 錯体濃度の 0.5 次に比例していることが認められる。

3.2.3 MMA 濃度の変化: Ir 錯体濃度 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, および CCl_4 濃度 0.26 mol/l を一定にたもって、MMA 濃度をいろいろ変化させて重合を行ない、 R_p と $[\text{MMA}]$ の関係をプロットすると図 3 のように直線関係が得られ、この結果から、 R_p は

Fig. 2 Relationship between R_p and the concentration of Ir complex at 50°C

$[\text{MMA}] = 5.84 \text{ mol/l}$, $[\text{CCl}_4] = 0.26 \text{ mol/l}$, in benzene

Fig. 3 Relationship between R_p and the concentration of MMA at 50°C

$[\text{Ir complex}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{CCl}_4] = 0.26 \text{ mol/l}$, in benzene

MMA 濃度の 1 次比例していることがわかる。

以上の結果から、重合速度式は CCl_4 の低濃度の範囲では次式のように示される。

$$R_p = k [\text{Ir 錯体}]^{0.5} [\text{CCl}_4]^{0.5} [\text{MMA}]^{1.0} \quad (1)$$

これはさきに Rh 錯体- CCl_4 系で得た結果⁹⁾と一致し、通常のラジカル重合と同様に 2 分子停止反応が主として起こっていることを示している。

3.3 重合速度におよぼす温度の影響

Ir 錯体- CCl_4 系、ベンゼン中で MMA の重合を 50, 55, 60, 65, および 70°C と温度を変化させて行なった。各温度における重合時間-重合収率の関係を図 4 に示す。

図 4 から、いずれの温度においても重合収率は重合時間とともに直線的に増加することがわかる。各温度における重合時間-重合収率から R_p を計算し、 R_p の温度依存性について Arrhenius プロットを行なったところ、直線上にのることが認められたので、重合の見かけの活性化エネルギーを求めたところ 17.6 kcal/mol と得られた。この値はさきの Rh 錯体- CCl_4 系についての値 16.9 kcal/mol⁹⁾ とほぼ一致し、一般のレドックス系による活性化エネルギー¹⁰⁾と一致する。

Fig. 4 Time-conversion relation in the polymerization of MMA by the use of Ir complex- CCl_4 initiator

$[\text{MMA}] = 5.84 \text{ mol/l}$, $[\text{Ir complex}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{CCl}_4] = 0.26 \text{ mol/l}$, in benzene

Table 2 Relationship between conversion and polymerization degree of PMMA by the use of Ir complex- CCl_4 initiator at 50°C

$[\text{MMA}] = 5.84 \text{ mol/l}$, $[\text{Ir complex}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{CCl}_4] = 0.26 \text{ mol/l}$, in benzene

Conversion (%)	4.4	6.4	8.3	11.8
Degree of polymerization ($\times 10^{-3}$)	1.60	1.70	1.75	1.81

3.4 重合収率と重合度

RX を CCl_4 とし、50°C で重合した PMMA の重合度を表 2 に示す。

この結果から、重合度は重合収率に関係なく一定となることが認められる。

3.5 スチレンと MMA との共重合

スチレンと MMA との共重合を Ir 錯体- CCl_4 系、50°C、ベンゼン中で行ない、その仕込みモノマー組成とポリマー組成との関係を図 5 に示す。

単量体反応性比として、 $r_1(\text{Styrene}) = 0.51$ および $r_2(\text{MMA}) = 0.46$ が得られ、この開始系による重合がラジカル重合であることを示している。

3.6 重合禁止剤の添加効果

Ir 錯体- CCl_4 系による MMA の重合は、PMMA の立体規則度と動力学的検討、およびスチレンとの共重合の結果から、ラジカル重合であることが明らかになった。さらにこの開始系に、重合禁止剤である DPPH、および p -ベンゾキノン¹¹⁾の添加を試みた。Ir 錯体 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, MMA 5.84 mol/l, CCl_4 0.26 mol/l に DPPH、および p -ベンゾキノン¹¹⁾を Ir 錯体と等モル加え、ベンゼン中、50°C、1.5 時間重合を行なった。その結果、無添加の場合の重合収率 11.8% に対し、DPPH ではまったく重合が認められないが、 p -ベンゾキノンでは重合収率 1.9% であった。そこで p -ベンゾキノン¹¹⁾を Ir 錯体の 5 倍量 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) に増して同一条件で重合を行なったところ、重合物は得られず、重合の禁止作用が認められた。

3.7 重合開始機構

以上の結果から、Ir 錯体-RX 系による MMA の重合では RX の種類により重合開始能が変化することがわかった。

RX として、 CCl_4 を用いた重合速度式 (1) は通常のラジカル

Fig. 5 Copolymer composition curves for the copolymerization of styrene and MMA by the use of Ir complex- CCl_4 initiator at 50°C

$[\text{MMA} + \text{Styrene}] = 5 \text{ ml}$, $[\text{Ir complex}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{CCl}_4] = 0.26 \text{ mol/l}$, in benzene

- 9) 亀田徳幸, 板垣紀子, 日本化学会第 26 春季年会講演要旨集, N, p.1807(1972).
- 10) 大津隆行, “重合反応論 I, ラジカル重合(I)”, 化学同人(1972) p.28.

で得られる式と一致することから、重合の開始過程で、Ir 錯体と CCl_4 とが関与しているものと予想される。

Ir 錯体濃度 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, CCl_4 濃度 0.26 mol/l , および MMA 濃度 5.84 mol/l で、 60°C , 1.5 時間重合を行ない、多量のメタノール中に注入した。生成した PMMA を除いた母液を減圧乾燥し、その中から Ir 錯体の反応生成物を収率約 18% 得た。この反応生成物を、IR スペクトルで調べたところ、Ir 錯体の 1960 cm^{-1} (ν_{CO}) が消失し、新たに 2080 cm^{-1} 付近に吸収をもつ錯体の生成が認められた。この錯体は Vaska ら¹¹⁾ の方法で合成したトリクロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(III) (以下トリクロロ Ir 錯体と略記する) と IR スペクトルの測定結果から一致した。また生成した PMMA に対し Beilstein 試験を試みたところ、Cl が確認された。

Ir 錯体と RX (たとえば CH_3I) との反応に関して、Halpern¹²⁾ はその遷移状態として

のような RX の電荷が分極した機構を仮定し、また Tolman¹³⁾ は中間体として

11) L. Vaska, J. W. Diluzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 679 (1962).

12) J. Halpern, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 386 (1970).

13) C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, 337.

のようなイオン化機構を仮定していずれも最終生成物は $\text{R}(\text{IrCl}(\text{X})(\text{CO})\text{L}_2)$ が生成するとしている。

さらに RX として CCl_4 が反応する例として $\text{IrCl}_2(\text{CCl}_3) \cdot (\text{CO})(\text{PM}_2\text{Ph})_2$ ¹⁴⁾ が報告されている。

これらを総合すると、重合開始機構は、つぎのように推定される。4 配位の Ir 錯体は酸化的付加反応を経て 6 配位のイリジウム(III) 錯体になることが可能であるので、 CCl_4 との反応が考えられる。そのさい考慮される状態は、さきに示した Halpern¹²⁾ の遷移状態、あるいは Tolman¹³⁾ のイオン化機構を経て、いったん CCl_4 が 1 分子関与した中間体 (CCl_4 と反応して $\text{IrCl}_2(\text{CCl}_3) \cdot (\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ のような化合物を生成するのではないかと想像される。この点についてはさらに研究を要する) が生成し、

- 1) この段階でトリクロロメチルラジカル ($\cdot\text{CCl}_3$) が生成する。
- 2) この中間体がさらに CCl_4 と反応することが考えられ、その結果、最終的な生成物であるトリクロロ Ir 錯体と $\cdot\text{CCl}_3$ が生成する。
- 3) 両段階で $\cdot\text{CCl}_3$ が生成する。

1), 2), 3) いずれの段階かで生成した $\cdot\text{CCl}_3$ が重合開始剤となると思われる。

Ir 錯体と CCl_4 とからなる錯体の反応については、さらに検討する必要がある。

14) A. J. Deeming, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., (A)*, 1969, 1128.

Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Chlorocarbonylbis-(triphenylphosphine)iridium(I) and Organic Halides

Noriyuki KAMEDA

Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Nihon University; Narashinodai, Funabashi-shi 274 Japan

The polymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated by chlorocarbonylbis(triphenylphosphine)iridium(I) (Ir complex) and organic halides in benzene was studied. The effect of combination of organic halides with Ir complex on the polymerization was studied, and it has been found that carbon tetrachloride (CCl_4), carbon tetrabromide, and bromoform show the polymerization ability. On the basis of the kinetic studies of the polymerization of MMA in benzene initiated by Ir complex and CCl_4 (low concentration), the rate of polymerization (R_p) was expressed by the following equation:

$$R_p = k[\text{Ir complex}]^{0.5} \cdot [\text{CCl}_4]^{0.5} \cdot [\text{MMA}]^{1.0}$$

The apparent overall activation energy for the MMA polymerization by the use of this initiator was estimated to be 17.6 kcal/mol. The composition curve of the copolymerization of styrene with MMA by the use of this initiator agrees with that of the radical polymerization; the polymerization of MMA is inhibited by 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl and *p*-benzoquinone. On the basis of the above results, the polymerization of MMA by the use of this initiator was found to proceed through a free-radical mechanism.