— 論 文 —

(日本化学会誌, 1989, (4), p. 736~739)
© 1989 The Chemical Society of Japanヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)
ロジウム(I)—ポリアミン—四塩化炭素系による
メタクリル酸メチルの重合

(1988年8月20日受理)

亀 田 徳 幸

ヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)(ヒドリドロジウム錯体)—ポリアミン—四塩化炭素系(CCl_4)によるメタクリル酸メチル(MMA)の重合を行なった。

いくつかのポリアミンを用いて、重合活性におよぼす効果について検討したところ、重合活性はつぎの順に減少していくことがわかった。

テトラエチレンペンタミン(tetren) > トリエチレンテトラミン(trien) > ジエチレントリアミン(dien) > エチレンジアミン(en)

いずれのポリアミンを用いても、モル比で CCl_4 /ヒドリドロジウム錯体が約 0.3 のとき重合物が収率よく得られることがわかった。ポリアミンとして tetren を用いた場合の見かけの活性化エネルギーは 6.3 kcal/mol であった。またスチレンと MMA との共重合の結果から、重合はラジカル機構で進行していることが明らかになった。

1 緒 言

ロジウム錯体が種々のオレフィンの均一系水素化触媒となることは、すでによく知られている。さらに、ロジウム錯体にアミンを添加することにより不斉水素化触媒¹⁾やヒドロホルミル化触媒²⁾としての活性を高めることが報告されている。

著者らは、すでにいくつかのロジウム錯体を用いて、 α -オレフィンの重合開始性について検討しており、いずれも、ロジウム錯体単独では重合開始性を示さないが、これに有機ハロゲン化合物を加えると、 α -オレフィンの重合開始剤となることを報告した³⁾。オレフィンの不斉水素化やヒドロホルミル化の場合と同様にアミンを添加することにより、 α -オレフィンの重合開始性を高める効果が期待できるのではないかと考えた。ロジウム錯体としてヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)(以下、ヒドリドロジウム錯体と略記する)を用いて、いくつかの脂肪族ポリアミン(以下、ポリアミンと略記する)を加え、メタクリル酸メチル(以下、MMA と略記する)の重合開始性について検討した。その結果、ヒドリドロジウム錯体にポリアミンを加えたのみでは MMA に対してはほとんど重合活性を示さないが、これに微量の四塩化炭素(CCl_4)を加えると重合の開始作用が認められた。すでに、ヒドリドロジウム錯体に多量の CCl_4 を存在させると MMA の重合開始剤となることは報告した⁴⁾が、ポリア

ミンを加えることによって比較的低温で高活性なラジカル重合開始剤になることがわかったので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

モノマーは常法により減圧窒素気流中で精製した。ポリアミンは市販品の試薬をモレキュラーシーブ 3A で脱水したのち、使用直前に常圧または減圧窒素気流中で蒸留して用いた。 CCl_4 は和光純薬工業製スペクトル測定用のものを、また溶媒および沈殿剤は試薬特級または一級を蒸留して用いた。

ヒドリドロジウム錯体⁴⁾および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、クロロロジウム錯体と略記する)⁵⁾は既報にしたがって合成したものを使用した。

2.2 実験方法

重合は容積約 30 ml のバイレックスガラス製重合管を用い、ヒドリドロジウム錯体またはクロロロジウム錯体、モノマー、ポリアミンおよび CCl_4 の順に仕込み、液体窒素浴を用いて凍結融解法により脱気したのち、重合管内を窒素ガスでみだし、恒温油浴中で所定時間重合を行なった。重合生成物は多量のメタノール中に投入し、汙過後、恒量に達するまで室温中で減圧乾燥した。スチレンと MMA との共重合に対する重合方法は単独重合に準じた。重合収率はすべて 5% 以内にとどめた。

2.3 分子量測定

生成したポリ(メタクリル酸メチル)(以下、PMMA と略記す

日本大学理工学部化学教室, 274 船橋市習志野台

- 1) I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, *Chem. Lett.*, 1979, 495.
- 2) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 3133.
- 3) たとえば, 亀田徳幸, 石井恵美子, 日化, 1983, 1196.

4) 亀田徳幸, 日化, 1976, 682.

5) N. Kameda, N. Itagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 2597(1973).

Fig. 1 Effect of the CCl_4 concentration on the MMA polymerization initiated by hydridorhodium complex-polyamine- CCl_4 for 2 h at 40°C

MMA=5 ml, [Hydridorhodium complex]= 2.0×10^{-8} mol/l, Polyamine=3 ml

る)の平均分子量($\bar{M}$)は Ubbelohde 型粘度計を用いて、ベンゼン溶液、 30°C で極限粘度 $[\eta]$ を測定し、次式から求めた。

$$[\eta] = 5.2 \times 10^{-5} \bar{M}^{0.766}$$

2.4 重合体の立体規則性および共重合体の単量体組成の測定

PMMA の立体規則性およびスチレンと MMA との共重合体の単量体組成の測定は 10% クロロホルム-*d* 溶液、 80°C および 55°C で、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 JNM-FX 100 型 Fourier 変換核磁気共鳴装置を用いて測定した。IR スペクトルは、日立 270-50 形赤外分光光度計を用いて、Nujol 法で測定した。

3 結果と考察

3.1 ポリアミンの影響

ポリアミンとしてエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンおよびテトラエチレンペンタミン(以下、それぞれ en, dien, trien および tetren と略記する)を選び、ヒドリドロジウム錯体に加えてそれぞれについて MMA の重合を 40°C 、2 時間行なった。その結果は図 1 にみられるように、いずれのポリアミンを加えても微量の PMMA しか得られなかった。しかし、これらに CCl_4 をモル比で CCl_4 /ヒドリドロジウム錯体=0~1.25 の範囲で変化させて添加し、重合を行なったところ、 CCl_4 /ヒドリドロジウム錯体=0~0.315 にいたる範囲で CCl_4 濃度の増加とともに重合収率も増加し、極大値に達する。ただし、tetren については極大値は存在せず、 CCl_4 濃度を増していっても重合収率は一定である。また重合収率の低いポリアミンほど極大値の山が大きく現われる傾向がある。

既報において、ヒドリドロジウム錯体にかんがりの高濃度の CCl_4 を加えることにより MMA の重合開始剤となることを報告した⁴⁾。そこで図 1 と同様な条件にてポリアミンを加えないで

Table 1 Effect of the polyamine compounds on the MMA polymerization initiated by hydridorhodium complex- CCl_4 for 2 h at 40°C

Polyamine	Conversion (%)	$(\times 10^{-5})$	Tacticity (%)		
			S	H	I
tetren	14.3	2.6	60.5	34.6	4.9
trien	12.2	2.8	60.5	34.4	5.1
dien	9.7	3.1	59.7	35.0	5.3
en	7.7	3.0	60.2	35.0	4.8

MMA=5 ml, [Hydridorhodium complex]= 2.0×10^{-8} mol/l, Polyamine=3 ml, $[\text{CCl}_4]=6.3 \times 10^{-4}$ mol/l.

Fig. 2 Time-conversion relationship for the MMA polymerization initiated by hydridorhodium complex-tetren- CCl_4

MMA=5 ml, [Hydridorhodium complex]= 2.0×10^{-8} mol/l, Tetren=3 ml, $[\text{CCl}_4]=6.3 \times 10^{-4}$ mol/l

MMA の重合を試みたところ、 CCl_4 濃度がもっとも高いモル比 CCl_4 /ヒドリドロジウム錯体=1.25 でこんな程度の PMMA しか得られなかった。したがってこの重合開始系にはポリアミンが関与していることは明らかである。また、ヒドリドロジウム錯体を加えないポリアミン- CCl_4 系で同様に MMA の重合を行なったが、重合物は得られなかった。ポリアミンを加えた系における重合収率は tetren>trien>dien>en の順に低下している。

表 1 に生成した PMMA の平均分子量と立体構造を示した。ポリアミンを変化させても平均分子量、立体構造ともにいちじるしい差は認められない。得られた PMMA の立体構造は、いずれもシンジオタクチック (S) やヘテロタクチック (H) に富みイソタクチック (I) が少なく、通常のラジカル重合で得られるポリマーの値と一致している⁷⁾。したがって生長過程はラジカル的であると考えられる。

以上の結果から、以後の実験は重合活性がもっとも高いポリアミンである tetren を用い、 CCl_4 濃度はモル比で CCl_4 /ヒドリドロジウム錯体=0.315 である 6.3×10^{-4} mol/l を基準にした。

3.2 重合速度と重合温度との関係

ヒドリドロジウム錯体-tetren- CCl_4 系による MMA の重合に対する温度を 30, 40, 50 および 60°C と変化させて行なった結果を図 2 に示す。

6) E. C. Ginsberg, T. G. Fox, H. F. Mason, *Polymer*, **3**, 97(1962).

7) R. Chûjô, K. Hatada, R. Kitamura, T. Kitayama, H. Sato, Y. Tanaka, *Polym. J.*, **19**, 413(1987).

Fig. 3 Copolymer composition curve for the copolymerization of styrene and MMA initiated by hydridorhodium complex-tetren- CCl_4 at 50°C

MMA+Styrene=5 ml, [Hydridorhodium complex]= 2.0×10^{-3} mol/l, Tetren=3 ml, $[\text{CCl}_4]=6.3 \times 10^{-4}$ mol/l

図2の高温における重合時間-重合収率曲線は時間とともに重合速度 (R_p) がしだいに低下する傾向を示している。そこで、 R_p は既報³⁾と同様に15分間重合した時点における重合収率から求めた。 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、直線関係が得られたので、見かけの活性化エネルギーを求めたところ 6.3 kcal/mol と算出された。この値はヒドリドロジウム錯体- CCl_4 系による MMA の重合に対する見かけの活性化エネルギー 12.2 kcal/mol ⁴⁾ に比較していちじるしく低い値である。

3.3 スチレンと MMA との共重合

ヒドリドロジウム錯体-tetren- CCl_4 系でスチレンと MMA との共重合を 50°C で行なった。その仕込みモノマー組成とポリマー組成の関係を図3に示す。

単量体反応性比として $r_1(\text{styrene})=0.44$ および $r_2(\text{MMA})=0.62$ が得られた。したがってこの系を開始剤とする重合反応はラジカル的に進行しているものと考えられる。

3.4 重合収率と分子量との関係

ヒドリドロジウム錯体-tetren- CCl_4 系による MMA の重合において、重合の初期を除き、重合時間-重合収率の間に直線関係が認められる 40°C での重合収率と分子量との関係を図4に示す。

この図から、重合収率の増加とともに分子量も直線的に増加する傾向にあることがわかる。

3.5 クロロロジウム錯体-tetren- CCl_4 による MMA の重合

ヒドリドロジウム錯体は溶媒中で1分子のトリフェニルホスフィン (PPh_3) を解離して四配位である $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ に変化することが知られている²⁾。そこで、ヒドリドロジウム錯体中の H^- の重合活性におよぼす影響を調べるためにクロロロジウム錯体-tetren による MMA の重合を 40°C で CCl_4 濃度を变化させて重合を行なった。その結果を図5に示す。

得られた PMMA の $\bar{M}$ は、 CCl_4 濃度 $6.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ では、 2.8×10^5 であり、ヒドリドロジウム錯体-tetren- CCl_4 系における同じ濃度で得られるポリマーの分子量とはほぼ一致している。

Fig. 4 Conversion-average molecular weight relationship for the MMA polymerization initiated by hydridorhodium complex-tetren- CCl_4 at 40°C

MMA=5 ml, [Hydridorhodium complex]= 2.0×10^{-3} mol/l, Tetren=3 ml, $[\text{CCl}_4]=6.3 \times 10^{-4}$ mol/l

Fig. 5 Effect of the CCl_4 concentration on the MMA polymerization initiated by chlororhodium complex-tetren- CCl_4 for 2 h at 40°C

MMA=5 ml, [Chlororhodium complex]= 2.0×10^{-3} mol/l, Tetren=3 ml

図1と5から明らかなように、ヒドリドロジウム錯体の方がクロロロジウム錯体より重合活性は大きいことがわかる。したがってヒドリドロジウム錯体の配位子である H^- は重合活性に関与しているものと思われる。

3.6 重合機構

ヒドリドロジウム錯体-tetren- CCl_4 系による MMA の重合における CCl_4 の役割を検討するために以下の実験を行なった。ヒドリドロジウム錯体 150 mg を tetren 150 ml に溶解し、これに CCl_4 1 ml を加え、窒素気流中 40°C で2時間加熱した。反応生成物を多量の水の中に注入したのち、ジエチルエーテルにより抽出し、減圧乾燥後、生成物 (収量 108 mg) の遠赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 296 cm^{-1} に吸収が認められた。一方、同条件のもとで CCl_4 を加えないヒドリドロジウム錯体と tetren の反応生成物 (収量 105 mg) はこの吸収は認められなかった。クロロロジウム錯体の場合、 308 cm^{-1} に $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ の吸収が認められる⁸⁾ことから、さきの 296 cm^{-1} の吸収は $\text{Rh}-\text{Cl}$ の $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ の吸収に帰属すると考える。これは CCl_4 から Cl を引

き抜いて形成され、残りはトリクロロメチルラジカル ($\text{CCl}_3\cdot$) が形成されると思われる。 $\text{CCl}_3\cdot$ は α -オレフィンのラジカル重合開始剤となることは、すでによく知られている。

ヒドリドロジウム錯体— CCl_4 系に tetren を加えると見かけの活性化エネルギーがいちじるしく低下し、その値はジヒドリド (1,3-ジフェニルトリアゼニド)ビス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(III)— CCl_4 系による MMA の重合において得られる 5.4 kcal/mol⁹⁾ に近い値である。このことはヒドリドロジウム錯体と tetren とから形成されたキレート化合物が CCl_4 を容易に分解し、 $\text{CCl}_3\cdot$ が形成しやすくなることを示唆している。酢酸クロム— CCl_4 系によるビニルモノマーの重合においてポリアミンを添加することによりキレート化合物が形成され、重合の見かけの活性化エネルギーが低下することは、すでに報告されている⁹⁾。

ヒドリドロジウム錯体と tetren の反応生成物の IR スペクトルでは、ヒドリドロジウム錯体に認められる 2000 cm^{-1} 付近の $\nu_{(\text{Rh}-\text{H})}$ の吸収¹⁰⁾が認められないことから、この錯体による MMA の重合を行ない、 H^- の重合におよぼす影響を調べた。ヒドリドロジウム錯体中の 1 分子の PPh_3 が解離した錯体と tetren が 1:1 で結合している錯体であると仮定し、3.2 と同一条件にて MMA の重合を CCl_4 の存在下で、または存在しない条件下において 40°C 、2 時間行なったが、いずれもまったく重合物は生成さ

れなかった。したがって、ジヒドリドロジウム錯体中の Rh-H の結合が MMA の重合の開始段階で重要な働きをしていると考えられる。

すでにヒドリドロジウム錯体はアルケンの水素化反応の機構として、ロジウム-アルキル結合をもつ四配位のロジウム(I)錯体である $\text{Rh}(\text{alkyl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ が中間体とし形成することが報告されている¹¹⁾。

図 1 から、ヒドリドロジウム錯体—ポリアミン— CCl_4 系による MMA の重合において、 CCl_4 /ヒドリドロジウム錯体がモル比約 0.3 のとき重合収率の極大値が認められる。このことは、MMA がロジウムに対して配位する能力は CCl_4 の量が多くなると阻止される傾向を示すものと思われる。

一般に遊離基によるビニルモノマーの重合においては、得られるポリマーの分子量は重合収率と無関係に一定である。しかし、図 4 によれば生成ポリマーの分子量は重合収率とともに直線的に増加している。このような例はすでに酢酸クロム-過酸化ベンゾイル系による MMA の重合においても報告されている¹²⁾。ロジウムは重合の開始反応に関与するだけでなく、成長ラジカルにも作用をおよぼし、二分子停止反応を防ぐ働きがあるのではないかと考える。しかし、この点に関しては現在のところ明らかではない。

おわりに、NMR 測定に御協力頂いた日本大学理工学部分析センター滝戸俊夫博士に感謝致します。

- 8) M. Yagupsky, C. K. Brown, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 937.
- 9) M. Lee, Y. Minoura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 315(1975).
- 10) D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2660.

- 11) C. O'Connor, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2665.
- 12) M. Lee, Y. Minoura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 74, 1726(1978).

Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by the Hydridocarbonyltris(triphenylphosphine)rhodium(I) —Polyamine—Carbon Tetrachloride System

Noriyuki KAMEDA

*Department of Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University ;
Narashinodai, Funabashi-shi 274 Japan*

The polymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated by hydridocarbonyltris(triphenylphosphine)rhodium(I) (hydridorhodium complex)—polyamine—carbon tetrachloride (CCl_4) was studied. The effect of polyamines on the polymerization of MMA generated by the initiator were studied and the polymerization activity was found to decrease in the following order :

Tetraethylenepentamine > Triethylenetetramine > Diethylenetriamine > Ethylenediamine

In these initiator systems, the concentration of CCl_4 had a great influence on the yields of polymers, and the highest yields of the polymer were achieved when the molar ratio of $[\text{CCl}_4]/[\text{Hydridorhodium complex}]$ was about 0.3.

When tetraethylenepentamine was used as a polyamine, the apparent overall activation energy for the MMA polymerization by the initiator was determined to be 6.3 kcal/mol. The composition curve of the copolymerization of styrene with MMA by the use of the initiator agrees well with that of the radical polymerization. Hence, it has been concluded that the polymerization of MMA by this system proceeds through a free radical mechanism.