共役複素環ビニル化合物の合成と重合

岩倉 義男*・戸田不二緒*・鈴木 英明*

Syntheses and Polymerization of Heteroaromatic Vinyl Compounds.

Yoshio IWAKURA, Fujio TODA and Hideaki SUZUKI

I. はじめに

共役複素環化合物、いわゆるヘテロアロマティックな化合物は古くから非常に多くのものが知られており、ビニル誘導体もかなりの種類が合成されている。これらのビニルモノマーの中には、ビニルピリジンのように工業用原料としてその重合について比較的よく研究されているものもあるが、多くの化合物については定性的な研究がなされているのみである。また、特にイオン重合に関する研究報告はきわめて少ない。われわれはこの点に着目して、共役複素環式ビニルモノマーの合成と重合について特に、アニオン重合性について研究を行なってきたので、ここでは、今までこの分野で行なわれた研究を総括し、われわれの研究データをよりくわしく取り入れて解説することにする。なお、この分野の紹介についてはすでに本誌に竹本博士の優れた総説¹⁾があるので、本稿はなるべくその重複を避け、新しいデータを加えるようにしてあるので、この方面に興味を持たれる方はさらにその総説を合わせて参照されることをおすすめする。

II. モノマー合成

共役複素環式ビニル化合物の合成法には、複素環にビニル基を導入する方法と他のビニル化合物から成環反応によって複素環を導入する方法がある。前者の方法としては、複素環化合物の α -あるいは β -オキシエチル誘導体の脱水による方法、 α -, β -ハロゲン化エチルの脱ハロゲン化水素による方法、アシロキシエチル誘導体の熱分解による方法などがあり、一般によく行なわれているが、その他、置換アクリル酸の脱炭酸、アセチレンの付

加反応などにより合成する方法も行なわれている。次に主なモノマー化合物の合成法をあげることにする。カッコ内は収率を示す。

1. 5員環化合物

i. ビニルフラン誘導体

2-ビニルフラン²⁾, 2-イソプロペニルフラン³⁾

フラン誘導体の合成はフルフラールが出発物質として用いられる場合が多い。

その他 2-ビニルフランについては 2-アセチル体の還元によって α -オキシエチル誘導体を合成して脱水する方法も行なわれているが収率がよくないようである³⁾。2-ビニルフランと同様にして 2-ビニル-5-ニトロフラン (12.5%)⁴⁾ m.p. 48~50°C も合成されている。

2-ビニルベンゾフラン⁵⁾

2-イソプロペニルベンゾフラン³⁾

ベンゾフランの2-カルボン酸エステルから2-イソプロペニルフランと同様にして 54% の収率で合成されている。

2-ビニルジベンゾフラン⁶⁾

* 東京大学工学部合成化学教室 ()

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo ()

ii. ビニルチオフェン誘導体

2-ビニルチオフェン⁷⁾ 2-イソプロペニルチオフェン⁸⁾

多くはチオフェンを原料とするが、成環反応によって合成する例もある。

その他チオフェンのリチウム化合物やグリニア試薬などを用いて 2-ビニル誘導体としては 5-ブrom, 5-クロル, 3,4,5-トリクロル化合物が、また、2-イソプロペニル誘導体として 5-ブrom, 3,4,5-トリクロル化合物が合成されている⁹⁾。

成環反応では次の例がある¹⁰⁾。

その他 3-ビニルチオフェン類も合成されている¹¹⁾。

2-ビニルジベンゾチオフェン¹²⁾

iii. ビニルピロール誘導体

2-ビニルピロール¹³⁾

ピロールのグリニア化合物と塩化アセチルより 2-アセチルピロールを合成し、これを LiAlH_4 で還元して α -オキシチエル誘導体としアルミナ上で加熱脱水して合成されるが、アセチル体を還元する際に LiAlH_4 のエーテル溶液を滴下するようにしないと 2-エチルピロールまで還元されてしまう点に注意を要する。

N-ビニルインドール¹⁴⁾

インドールに KOH を触媒として 20~30 気圧下、

180°C でアセチレンを付加させる。

N-ビニルカルバゾール¹⁵⁾

N-ビニルインドールと同様の方法でカルバゾール、アセチレンから合成される。

iv. ビニルオキサゾール誘導体

2-ビニルオキサゾール, 2-イソプロペニルオキサゾール¹⁶⁾

ビニルオキサゾール類の合成については今までに報告がないので、われわれの研究室でその合成法を検討した。各種のアミノ酸をアクリロイル、もしくはメタクリロイル化し、これを無水酢酸、ピリジン中でダーキンウエスト反応を行なってアミノケトン体とし、これをポリリン酸中で脱水閉環することによって合成した。

2-ビニル誘導体として 4,5-ジメチル (60% *b.p.* 61°C/20 mmHg) 4-イソブチル-5-メチル (50% *b.p.* 83°C/15 mmHg), 4-ベンジル-5-メチル (30% *b.p.* 115°C/4 mmHg), 2-イソプロペニル誘導体としては 5-メチル (60% *b.p.* 50°C/10 mmHg), 4,5-ジメチル (80% *b.p.* 77°C/25 mmHg), 4-イソブチル-5-メチル (55% *b.p.* 85°C/10 mmHg), 4-ベンジル-5-メチル (40% *b.p.* 120°C/2 mmHg) の各収率で得られている。

2-ビニルベンゾオキサゾール¹⁷⁾

o-アミノフェノールとアクリロニトリル、あるいはアクリル酸との縮合で合成されるが、収率は低い。

v. ビニルイソオキサゾール誘導体

3-ビニルイソオキサゾール¹⁷⁾

オキシイミノクロル酢酸エステルとフェニルアセチレンより合成した 5-フェニルイソオキサゾール-3-カルボン酸エステルから次のようにして合成されるが詳しい記載はない。

3-イソプロペニルイソオキサゾール¹⁸⁾

われわれは、やはりオキシイミノクロル酢酸エステルから次のようにして合成した。

vi. ビニルチアゾール誘導体 ビニルチアゾール類は種々の方法で合成されているが、Schoene¹⁹⁾の α -ベンゾキシチオプロピオンアミドと α -ハロケトンとの縮合による方法の他に、チアゾールのグリニャ化合物¹⁸⁾やリチウム化合物²⁰⁾を利用する方法、およびアクリロイルアミノケトンの閉環による方法などがある。

Schoeneの方法では2-ビニルチアゾール (59% b.p. 47°C/1 mmHg) の他に、4-メチル (72% b.p. 72°C/25 mmHg), 4,5-ジメチル (38% b.p. 53°C/5 mmHg) の2-ビニル誘導体が合成されている¹⁸⁾。

グリニャ法では2-ビニルの他に2-イソプロペニル誘導体も容易に合成できる。最終段階の脱水反応には、 KHSO_4 やポリリン酸などが用いられる¹⁸⁾。

アミノケトン体よりの生成反応は4,5-ジメチル誘導体の合成に利用されるが、精製が難かしいのが難点であ

る。

vii. ビニルイミダゾール誘導体 ビニルイミダゾール類は種々合成されている。2-ビニルイミダゾール、4(5)-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾールなどが知られているが、N-ビニル誘導体については合成法の詳しい記載は見当らない。N-ビニルイミダゾリンの酸化によって合成されるものと思われる。

2-ビニルイミダゾール²¹⁾

この方法によって2-ビニルイミダゾール (11.9% m.p. 128~129°C), N-メチル-2-ビニルイミダゾール (75% b.p. 75~77°C/2 mmHg) が合成されている。

4(5)-ビニルイミダゾール²²⁾

これはビスチジンを原料として次式のように合成された。

2-ビニルベンツイミダゾール²³⁾ 5(6)-ビニルベンツイミダゾール²³⁾ **viii. ビニルピラゾール誘導体**5-イソプロペニルピラゾール²⁴⁾

メタクリロイルアセトンとヒドラジンより合成される。

ix. ビニル-1,3,4-オキサジアゾール誘導体 2-イソプロペニル1,3,4-オキサジアゾール¹⁸⁾, 1,3,4-オキサジアゾールのビニル化合物については文献が見当らなかったものでわれわれの研究室で合成法を検討した。メタクリロイル化したアシルヒドラジンをポリリン酸で脱水閉環することによって合成できるが, 1,3,4-オキサジアゾール環が酸に弱いので反応後の処理を注意して行わないと収率はよくないようである。

この方法で 5-メチル (40% *b.p.* 74°C/8 mmHg), 5-フェニル (40% *b.p.* 134°C/3 mmHg) の誘導体が合成された。

x. ビニルテトラゾール誘導体 ビニルトリアゾール類は知られていない。ビニルテトラゾールは次のようにして合成されている²⁵⁾。

2. 6員環化合物

i. ビニルピリジン誘導体

2-ビニルピリジン²⁶⁾, 4-ビニルピリジン²⁷⁾

これらの化合物は α-および γ-ピコリンの活性なメチル基の反応を利用して合成される。

2-イソプロペニルピリジン²⁸⁾

ピコリン酸エステルとグリニア試薬から三級アルコールを合成し, これを脱水する。

3-ビニルピリジン²⁹⁾, 3-イソプロペニルピリジン²⁸⁾, 3-ビニルピリジンは β-ピコリンから合成できないので 3-アセチルピリジンより合成する。3-イソプロペニルピリジンも 3-アセチル体より合成される。

2-ビニルキノリン²⁸⁾, 2-イソプロペニルキノリン²⁸⁾, 2-ビニルキノリンは 2-ビニルピリジンと同様の方法で合成されるが, 2-メチルキノリンとホルマリンを 100°C で 24 時間加熱することによってアルコールを単離することなく合成される。

2-イソプロペニルキノリンも, 2-イソプロペニルピリジンと同様の方法で合成される。また, 4-ビニルキノリンも 2-ビニル体と同様の方法で 4-メチルキノリンから合成される³⁰⁾。

ii. ビニルピリミジン誘導体

4-ビニルピリミジン³¹⁾

ビニルピリジンキノリン類と同様にして合成される。

iii. ビニルトリアジン誘導体³²⁾

2,4-ジメチル-6-ビニル-S-トリアジンは 2-アセトキシエチル-4,6-ジメチル-S-トリアジンを 455°C で熱分解して得られる。

III. 重 合

1. ラジカル重合 ラジカル重合については定性的

な研究が大部分ではあるが、かなり多くの報告がなされている。2-ビニルフランについては BPO などのペルオキシド類による重合³³⁾、光による重合³⁴⁾の他に、過酸塩による乳化重合³⁵⁾などが行なわれている。ポリマーは空気や酸素との接触で不溶化するのでラッカーやワニスとして利用できる。また、スチレン³⁴⁾、ブタジエン³⁵⁾、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン³⁶⁾などとの共重合が行なわれている。2-イソプロベニルフランは加熱することによって重合するが、これは α -メチルスチレンがラジカル重合しにくいことを考えると興味あることである³⁶⁾。2-ビニルベンゾフランはブタジエン、スチレン、N-ビニルカルバゾールと乳化共重合が行なわれている³⁾。2-イソプロベニルベンゾフランはブタジエンと乳化共重合によってゴム状物質を生成する³⁾。2-ビニルジベンゾフランは加熱、ラジカル触媒によって容易に重合する³⁷⁾。2-ビニルチオフェン、2-ビニル-4-メチルチオフェン、2-ビニル-5-*t*-ブチルチオフェンは加熱やラジカル触媒で速かに重合して黄色いポリマーが生成する⁹⁾。また、ブタジエン、無水マレイン酸³⁸⁾、スチレン³⁹⁾と共重合する。2-イソプロベニルチオフェン類はペルオキシド触媒で重合しにくいブタジエン、無水マレイン酸とはよく共重合する⁹⁾。また、高圧下でペルオキシドによって重合体を得た報告もある⁴⁰⁾。2-ビニルジベンゾチオフェンは種々の触媒で重合され電気的性質のよい重合体を得られている¹²⁾。共重合も行なわれている¹²⁾。2-ビニルオキサゾール、2-イソプロベニルオキサゾールはアゾビスイソブチロニトリルによって重合する。また、スチレンとの共重合もし易い¹⁶⁾。2-ビニルベンゾオキサゾールはスチレン、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸と共重合して硬い良好な共重合体を与えるが、ブタジエンとの共重合ではゴム弾性体は得られない⁵⁾。3-ビニル-5-フェニルイソオキサゾール¹⁷⁾、3-イソプロベニルイソオキサゾール¹⁸⁾はラジカル開始剤で重合する。スチレンとの共重合体も生成する。2-ビニルチアゾールは過硫酸カリウム触媒でスチレン、ブタジエンと共重合する⁴¹⁾。また、ペルオキシド触媒による単独重合も行なわれている。2-イソプロベニルチアゾール²⁰⁾もラジカル触媒で重合するが高重合体は得られていない²⁰⁾。2-ビニル-4-メチルチアゾールの乳化重合も行なわれている⁴²⁾。2-ビニルイミダゾールは加熱によってもラジカル触媒によっても重合可能である²¹⁾。4(5)-ビニルイミダゾールも容易にラジカル重合し、無水マレイン酸、アクリルアミド、アクロレインなどと共重合する²²⁾。ビニルベンツイミダゾール類は最近合成されたが重合についての記載は未だ見当らない。3-メチル-5-イ

ソプロベニルピラゾールはアゾビスイソブチロニトリルで単独重合するが、1-フェニル-3-メチル-5-イソプロベニルピラゾールは単独重合しない。しかし、いずれもアクリル酸と共重合して高分子電解質を与える²⁴⁾。2-イソプロベニル-5-メチル-1,3,4-オキサジアゾール、2-イソプロベニル-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾールは非常にラジカル重合し易く数時間で完全に重合するがポリマーは不溶性である¹⁸⁾。1-ビニルテトラゾールもラジカル重合するが、生成する重合体は不溶不融である。

6員環化合物では 2-ビニルピリジンの重合がよく研究されており、種々の開始剤による重合が行なわれ、容易に高重合度のポリマーが得られている。その他、共重合の研究も盛に行なわれ、染色性、光安定性などのポリマーの改質用のコモノマーとして利用されることが多い。3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンも重合し易く、単独重合の他に、ブタジエンとの共重合が行なわれている^{43,44)}。3-イソプロベニルピリジンについてはペルオキシドによる単独重合ではポリマーは得られないが、スチレン、ブタジエン、メタクリル酸メチルとは共重合を行なう²⁸⁾。2-ビニルキノリンは単独重合するが 2-イソプロベニルキノリンは重合しないことが報告されている²⁸⁾。4-ビニルピリミジンはアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合が行なわれたが高重合度のポリマーは得られない³¹⁾。

ビニルトリアジンは容易にラジカル重合して有機溶媒可溶の高重合体を与えるが、イソプロベニルトリアジンの重合体の溶解性はよくなくジメチルフォルムアミドやクロロホルムなど特定の溶媒にしか溶けない³²⁾。

なお、われわれのラジカル重合のデータ¹⁸⁾と主なモノマーの重合における反応性比、および Q, e 値を表 1, 2 にまとめた。

2. カチオン重合 これらのモノマーのイオン重合に関する報告は非常に少ない。2-ビニルフラン、2-イソプロベニルフランは 1,2-ジクロルエタン中、 $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ によって収率よく重合体を生成する⁴⁵⁾。2-ビニルベンゾフランもベンゼン中で上記の開始剤で定量的に重合する⁵⁾。2-ビニルジベンゾフランも Friedel-Crafts 型触媒の存在下で重合可能である³⁷⁾。

2-ビニルチオフェン、2-イソプロベニルチオフェンも $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ によってカチオン重合するがポリマーは不溶化することがあり、これは重合の他に Friedel-Crafts 反応が起って架橋される可能性が考えられる⁴⁵⁾。N-ビニルインドールは $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ によってベンゼン中で重合し、硬い、透明な着色ポリマーが生成する⁴⁶⁾。N-ビニルカルバゾールもカチオン触媒によって軟化点

表 1 含素複素環式ビニル化合物のラジカル重合

(70°C, AIBN)

モノマー	溶媒	反応時間 (hr)	収率 (%)	η_{inh}^*
2-ビニル-4,5-ジメチルオキサゾール	ベンゼン	15	85	0.12
2-イソプロペニル-4,5-ジメチルオキサゾール	"	36	13	0.082
"	無	30	48	0.088
2-ビニル-4-ベンジル-5-メチルオキサゾール	"	7	66	0.15
2-イソプロペニル-4-ベンジル-5-メチルオキサゾール	"	7	63	0.033
2-ビニルチアゾール	"	9	35	0.038
2-イソプロペニルチアゾール	"	50	25	0.021
2-ビニル-4-メチルチアゾール	"	4	62	0.10
2-イソプロペニル-4-メチルチアゾール	"	48	17	0.030
3-イソプロペニルイソオキサゾール	"	24	42	0.11
3-イソプロペニル-5-メチルイソオキサゾール	"	24	25	0.097
2-イソプロペニル-5-メチル 1,3,4-オキサジアゾール	"	5	95	不溶
2-イソプロペニル-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール	"	5	90	"

* 0.5g./100mL., ベンゼン中, 30°C で測定

表 2 複素環式ビニルモノマー (M_2) とスチレン (M_1) の共重合

モノマー (M_2)	r_1	r_2	Q_2	e_2
2-ビニルフラン	0.24	1.9	1.9	-0.8
2-ビニルチオフェン	0.35	3.10	3.0	-0.8
2-ビニルピリジン	0.55	1.14	1.07	-0.1
2-ビニル-4,5-ジメチルオキサゾール	0.18 ± 0.05	1.30 ± 0.1	2.15	+0.40
2-イソプロペニル-4,5-ジメチルオキサゾール	0.15 ± 0.05	2.20 ± 0.1	2.83	+0.24
2-ビニル-4-メチルチアゾール	0.15 ± 0.3	2.80 ± 0.1	3.20	+0.13
2-イソプロペニル-4-メチルチアゾール	0.13 ± 0.05	3.32 ± 0.1	3.68	+0.12
2-イソプロペニル-5-メチル-1,3,4-オキサジアゾール	0.16 ± 0.05	0.83 ± 0.05	2.0	+0.62
3-イソプロペニル-5-メチルイソオキサゾール	0.67 ± 0.05	0.98 ± 0.05	0.88	-0.15

210°C の重合体が得られている⁴⁹⁾。3-イソプロペニル-5-フェニルイソオキサゾールはカチオン触媒によって単独重合するということである⁷⁾。

この種のモノマーのカチオン重合に関する文献は、この他にあまり見当たらない。実験データのあるものの範囲内でカチオン重合性を考察してみると、フランやチオフェンのように電子供与性の環を持つモノマーは表2の e 値からもわかるようにビニル基の電子密度が高く、したがってカチオン重合性はよいようである。その他 N-ビニル化合物も一般にカチオン重合性に富んでいるようである。オキサゾールやチアゾールなどのビニル誘導体は e 値からもわかるように、これらの環の電子吸引的な性質によってビニル基の電子密度が低く、カチオン重合性はよくないよう考えられるが、事実、2-ビニルおよび2-イソプロペニルオキサゾールなどは $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ によって重合しない¹⁰⁾。イソオキサゾール化合物については e 値が負ではあるが、その絶対値は小さく中間的な性質が予想されるが、事実、3-ビニルイソオキサゾールのカチオン重合性が報告されていると同時に、3-イソプロペニル-5-メチルイソオキサゾールはアニオン重合性

を有する。

3. アニオン重合 共役複素環式ビニル化合物のアニオン重合についての報告は非常に少ない。広田ら⁴⁷⁾は2-ビニルフラン、2-ビニルチオフェン、2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジンとナトリウムの付加物を合成し、これを用いて種々のこれらのモノマーの重合を行なっているが、ビニルピリジン類については重合体を得ているが、フラン、チオフェン化合物については重合体は得られなかった。また、Szwarc ら⁴⁸⁾はポリスチレンアニオンを開始剤として2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンのアニオン重合を動力学的に研究したが、重合を一次反応として扱うよりは二次反応として扱った方が実験結果によく合うことを見出し、これをアニオンの隣接基効果で説明した。つまりSをスチレン、Vをビニルピリジンとすれば、

k_p が k_p' に較べて大きいので、反応初期においては一次反応からはずれてくる訳である。これらの報告の他に

は、この種のモノマーのアニオン重合に関する報告は見当らない。ここで、われわれの研究室では、共役複素環式ビニル化合物のアニオン重合性を中心として実験を行っており、二三の知見を得ているので現在までに出ているデータについてまとめてみようと思う⁽⁹⁾。

アニオン重合は、空気や水を嫌うので、これらの不純物を除外するために、高真空下もしくは、よく精製された窒素やアルゴン気流中で行なわれるのが普通である。これらの不純物を完全に除けば、共役モノマーであれば、アニオンが安定に存在し得るので、複素環式ビニルモノマーの場合にも、いわゆるリビング重合が可能になると思われる。末端アニオンが安定に存在すれば、生長反応の速度論的研究および平衡論的研究が行ない易く、重合性についての研究に非常に有利である。これは、リビングポリマーの応用面としてよく知られていることであるが、実際にはまだあまり研究されていないようである。次にまず、種々のモノマーのアニオン重合の各論から述べ、その後でアニオン重合性についても述べることにする。

i. 2-ビニルフラン, 2-イソプロペニルフラン これらのモノマーをよく精製したテトラヒドロフラン中で Na-ナフタリンと反応させると、系の色調が緑から青に変化し、電荷移動反応が起ったことが認められるが、重合体は全く得られない。これは、完全な電荷移動反応ではなく、開始剤とモノマーがコンプレックスを生成したものと思われるが、詳しいことについては未だわかっていない。また、ポリスチリルアニオンとの反応では、電荷移動反応が起り淡い赤色に系の色調が変化するが、ブロックポリマーの生成は認められない。おそらく、2-ビニルフラン類の低アニオン重合性のために、ポリスチレンに一分子のモノマーが付加したのみで、その後の生長反応は起らないものと思われる。

ii. 2-ビニルチオフェン, 2-イソプロペニルチオフェン 2-ビニルチオフェンを Na-ナフタリンを開始剤として重合を行なうと鮮かな紫赤色のアニオンが生成し室温においても定量的にポリマーが得られる。2-イソプロペニルチオフェンの場合には暗い赤紫色のアニオンを生成するが、重合は 0°C 以下の低温においてのみポリマーが生成するようである。これらの反応系に炭酸ガスを導入すると系の色はただちに退色してポリマーのカルボン酸が生成することが赤外線吸収スペクトルから確認され、したがって、これらの系においてはアニオンが安定に存在するリビング重合であることが認められる。また、2-

ビニルチオフェンについては、いわゆる Flow-Method を用いて生長反応速度を測定すると、重合は 1 分程度で終了しており、末端アニオン濃度を一定として動力学的取り扱いをすると一次反応の式によく一致することがわかる。

$[M]$, $[LE]$ をそれぞれ、モノマー、活性末端の濃度とすると

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p [LE][M]$$

したがって

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [LE] \cdot t$$

図 1 2-ビニルチオフェンのアニオン重合 (25°C)
 $[LE]: 0.90 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[M]_0: 7.3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

この直線の勾配から反応速度定数 k_p が $6.0 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ と求められる。

iii. 3-イソプロペニルイソオキサゾール 3-イソプロペニルイソオキサゾールを Na-ナフタリンと反応させると電荷移動反応が起り瞬間的には赤色を呈するが生成アニオンが非常に不安定のためにただちに退色して、いわゆる死んでしまうためにポリマーは得られないが、3-イソプロペニル-5-メチルイソオキサゾールは低温においては生成アニオンが安定に存在するためにポリマーが得られている。これはラジカル共重合における Q 値が比較的小さいことから判るように、アニオンと環との共鳴安定化が小さいので生成アニオンが不安定になるためであろう。

iv. 2-イソプロペニル-1,3,4-オキサジアゾール 2-イソプロペニル-5-メチル-1,3,4-オキサジアゾールのアニオン重合によってオレンジ色のアニオンが生成し、-30°C から室温までの範囲で、瞬間的に重合が終了する。高分子量のポリマーはテトラヒドロフランに不溶のためにポリマーが析出してくる。反応速度は 2-ビニルチオフェンと同様にモノマー濃度に関して一次であり、反応速度定数は $340 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ と求められる。

図2 含窒素共役複素環式ビニル化合物類のアニオン重合

図3 含窒素複素環化合物を共存させたスチレンのアニオン重合

v. ビニルピリジン, ビニルオキサゾール, ビニルチアゾール これらの含窒素複素環式ビニル化合物のアニオン重合の挙動には共通する点が多い。図2の重合曲線を見ればわかるように2-ビニルピリジン, 2-ビニルオキサゾールは反応速度が非常に速く0.1秒程で重合は終了しているが, その他のモノマーについては, いずれの場合にもポリマー収率が100%に達しないで飽和してしまうことが認められる。しかし, いずれの場合もポリマー末端のカルバニオンは安定で, 鮮赤色を保持している。これは, リビング重合の概念から考えると理解し難い現象であるが, モノマーの添加によって重合は進行しないところから平衡重合でもないで, ポリマー末端のカルバニオンが何らかの形で安定化して重合活性を失ったとしか考えられない訳である。そこで, これらのモノマーの持っている複素環と末端カルバニオンが, いわゆる電荷移動錯体 (CT コンプレックス) を生成するために重合活性が失われるのではないかと考え, リビング重合をする最も典型的なモノマーであるスチレンのアニオン重合を, ビニル基を持たないピリジン, オキサゾール, チアゾール化合物を共存させて行なったところ, 予期した通りポリマー収率は飽和してかなり大量のモノマ

ーが系内に残存することが認められた。これは電子スペクトルからも認められる。すなわち, 340 mμ に存在するスチリルアニオンの吸収が, 複素環化合物の添加によって 430 mμ に移動することから, 新しい化学種の生成が認められる。

このようにポリマー末端のカルバニオンが, CT コンプレックスを生成して重合活性を失う例として, Szwarcら²⁰⁾がスチリルアニオンとアントラセンの反応を報告している。リビングポリスチレン溶液にアントラセンを加えると電子スペクトルの吸収極大が 340 mμ から 440 mμ に移動して重合活性が失われるが, 系に平衡が存在するために重合性が潜伏していると考え Szwarcらはこれらのポリマーを Dormant Polymer (潜伏ポリマー) と名付けている。したがって, これらの系に対しては, I を開始剤, M をモノマー, H を複素環化合物とすると,

のような反応が考えられ, CT コンプレックス生成によ

る停止反応を考慮して動力学的取り扱いをすると

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[LE][M] \dots\dots\dots [1]$$

$$-\frac{d[LE]}{dt} = k_t[LE]\{[M]_0 - ([LE]_0 - [LE])\} \dots\dots\dots [2]$$

(1), (2) より

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \frac{[LE]_0 A}{[M]_0 e^{Ak_t t} - [LE]_0} \dots\dots\dots [3]$$

ただし, $A = [M]_0 - [LE]_0$.

(3) を積分すると

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p}{k_t} \ln \left[\frac{([M]_0 - [LE]_0)e^{-Ak_t t}}{A} \right] \dots\dots [4]$$

$t \rightarrow \infty$ とすると

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p}{k_t} \ln \left[\frac{[M]_0}{[M]_0 - [LE]_0} \right] \dots\dots\dots [5]$$

したがって, ポリマーの飽和収率より k_p/k_t が求められ, 重合曲線の原点における勾配から k_p が求められるので k_t も算出される。このようにして求められた重合速度定数 k_p, k_t を表 3 に示す。〔4〕式にしたがって, これらのモノマーの重合をプロットすると比較的よい直線を与えることが判る。(図 4)

Szwarc ら⁽⁸⁾が 2-ビニルピリジンのアニオン重合において反応が一次の式に合致しない現象を隣接基効果で説明したが, このようにポリマー末端のカルバニオンがモノマーの持つピリジン環と CT コンプレックスを生成する停止反応を考慮すれば, そのような現象も無理なく説明できるのである。

$(LE) = 0.83 \times 10^{-2} \text{ mol/l}, [M]_0 = 3.7 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

図 4 2-イソプロペニルオキサゾールの重合

共役複素環式ビニル化合物のアニオン重合性 種々のモノマーの重合速度を測定したのでこれらのモノマーのアニオン重合性について速度論的立場から考察することができる。重合性には重合速度が速いか遅いかという

要素と, どの位の高さのポテンシャルで重合を起すことができるかという要素が含まれているが, ここでは主に反応速度の問題について考察する。アニオン重合の反応を考える場合, ポリマー末端のアニオンがどのくらい電子を与え易いかという要素と, モノマーがどのくらい電子を貰い易いかという要素が関係してくることは容易に考えられるが, いい換えれば, 両者の反応性である。ポリマー末端の反応性は平衡論的には, basicity, 反応論的には nucleophilicity と考えてよいと思う。モノマーの反応し易さは, アニオン重合の場合, 還元され易さとなり, 電子親和力がこれを示す尺度と考えられるので, モノマーの電子親和力を示す値としてポーラログラフの半波還元電位を測定することが必要である。これらの値は表 3 に示したが, 重合系と同様の条件で測定した値が望ましいのでテトラヒドロフラン中, 支持塩として過塩素酸の *t*-ブチルアンモニウム塩を用いる方法を用いて測定した。また, アニオン側の反応性を定量的に求めることは非常に難しいことであるが, 熱力学的な尺度

表 3 半波還元電位 $E_{1/2}$ と反応速度定数

モノマー	$-E_{1/2}(\text{V})^*$	k_p^{**} ($\text{l./mol}\cdot\text{sec}$)	k_t
スチレン	3.14	510	0
2-ビニルフラン	3.30	0	0
2-イソプロペニルフラン	3.36	0	0
2-ビニルチオフェン	2.97	6	0
2-イソプロペニルチオフェン	3.11	—	0
2-ビニルピリジン	2.92	3560	240
2-イソプロペニルピリジン	2.94	60	12
2-ビニル-4,5-ジメチルオキサゾール	2.94	$>10^5$	—
2-イソプロペニル-4,5-ジメチルオキサゾール	3.04	700	180
2-ビニル-4-メチルチアゾール	2.68	5600	910
2-ビニル-4,5-ジメチルチアゾール	2.75	9850	—
2-イソプロペニルチアゾール	2.74	240	50
2-イソプロペニル-4-メチルチアゾール	2.78	770	310
2-イソプロペニル-4,5-ジメチルチアゾール	2.88	1650	720
2-イソプロペニル-5-メチル-1,3,4-オキサジアゾール	2.90	340	0

* 対水銀プール

** 開始剤濃度 $\approx 10^{-2} \text{ mol/l}$

と動力学的なそれとの平行関係が存在するという Pearson ら⁽⁵¹⁾の報告を根拠として, ポリマー末端のカルバニオンがある特定の物質と反応する反応速度をアニオンの反応性の尺度とする方法を用いた。特定の化合物としては, 2,4-ジメチルチアゾールを選び, これが末端カルバニオンと反応して CT コンプレックスを生成する反応速度 k_{t-T} を先に述べた動力的取り扱いによって求め, こ

れをアニオンの反応性の尺度とした。

実測の重合反応速度定数 k_p と、アニオンおよびモノマーの反応性を比較してみると、表3から判るように、 k_p とモノマーの反応性を示す値であるポーラロの半波電位 $E_{1/2}$ とはほとんど何の関係も認められない。一方、アニオンの反応性を示す値 k_{t-T} と k_p とをプロットしてやると、図5の示すように直線関係が存在することが判る。

図5 重合速度定数と k_p アニオンの2,4-ジメチルチアゾールとのCTコンプレックス生成速度定数 k_{t-T} の関係

図5の直線より

$$\ln k_p = \ln k_{t-T} + \ln C + C_1 + C_2 \quad \text{[6]}$$

とおくと

$$k_p = C_1 C_2 k_{t-T} e^C \quad \text{[7]}$$

ここで、

C_1 は定数、 C_2 はモノマーの電子親和力を示す項、 C を反応のエネルギー項と考える。

$$C_1 C_2 k_{t-T} = A, \quad C = -4E/RT \quad \text{とおくと}$$

$$k_p = A \cdot e^{-4E/RT} \quad \text{[8]}$$

となって Arrhenius の式となる。[6] 式に戻って考えると、活性化エネルギーの項とモノマーの反応性を示す項の和は大体一定の値を示すことになり、アニオンの強度を示す項が、エントロピー項Aにあって最も大きく反応速度定数 k_p に寄与していると考えられる。これを現象的に考えると、二つの反応試薬が中性の分子であって分子運動による衝突によってのみ反応するような場合には活性化エントロピーは立体因子によってのみ左右され、立体因子が同じと考えられる物質の間では、無視できるけれども、反応試薬の極性が大きかったりイオンであったりする場合には分子運動による衝突以外に静電気力によって引き合ったり、反発したりすることになり、これが活性化エントロピーに非常に大きく影響することは容易に考えられることである。Eyring⁵²⁾も“絶

対反応速度論”の中でイオン反応において活性化エントロピーの与える影響の非常に大きいことを述べている。モノマーの反応性の尺度と考えたポーラログラフの半波還元電位については、ポーラログラフの原理を考えればわかるように電極である水銀滴の固体表面に吸着されたモノマーがポテンシャルの上昇に連れて還元されるのであるから、その半波還元電位は重合反応速度定数 k_p の活性化エンタルピー ($4E$) に比例した値を示すと考えられる。それゆえ半波還元電位は、エントロピー項の影響の大きいようなイオン反応の反応速度との間に関係が見い出されないのもむしろ当然とさえいえるものと考えられる。

このように共役複素環式ビニル化合物のアニオン重合の反応については、ポリマー末端のカルバニオンの強さが大きな影響を与えていることがわかったが、それではモノマーのどのような構造が生成アニオンの強さに関係してくるのかについては未だ十分な結論は出ておらず今後の研究課題の一つとなっている。

(昭和43年6月6日受理)

文 献

- 1) 竹本, 有合化 **22** 20 (1964)
- 2) L. Galimberti, *Bull. sci. facolta. Chim. ind. Bologna*, **1940** 351; *C.A.* **37** 3410 (1943)
- 3) G.B. Bachman, L.V. Heise, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 1986 (1949)
- 4) R.H. Wiley, N.R. Smith, *ibid.* **72** 5198 (1950)
- 5) E.D. Elliot, *ibid.* **73** 754 (1951)
- 6) E.A. Kern, C.W. Wilson, *Chem. Eng.* **55** 114 (1948)
- 7) W.S. Emerson, T.M. Patrick, *Org. Syn.* **38** 86 (1958)
- 8) M.V. Thomas, *Compt. rend.* **146** 642 (1908)
- 9) G.B. Bachman, L.V. Heisey, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 2378 (1948)
- 10) F. Ya. Peroeev, N.I. Kudryashova, *Doklady. Akad. Nauk. SSSR*, **98** 975 (1954), *C.A.* **49** 13212 (1955); *Zhur. Obshchei. Khim.* **23** 976 (1953); *C.A.* **48** 8219 (1954)
- 11) C. Troyanowsky, *Compt. rend.* **232** 2236 (1951)
- 12) R.G. Flowers, L.W. Flowers, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 3102 (1949)
- 13) W. Herz, C.F. Courtney, *ibid.* **76** 576 (1954)
- 14) 川崎, 塩野義年報 **5** 581 (1955)
- 15) S.D. Ross, M. Markarian, H.H. Young, M. Nazzewski, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1133 (1950)
- 16) Y. Iwakura, F. Toda, H. Suzuki, *J. Polymer. Sci.* **B6** 5 (1968)
- 17) 竹本, 上田, 井本, 工化 **66** 1505 (1963)
- 18) 岩倉, 戸田, 鈴木, 有機合成化学総合研究発表講

- 演会要旨集 **1967** 32
- 19) D.L. Schoene, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 1970 (1970) (1951)
 - 20) C.L. Schilling, J.E. Mulvaney, *ACS Polymer Preprint* **1967** 363
 - 21) J.K. Lawson, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 3398 (1958)
 - 22) C.G. Overberger, N. Vorchheimer, *ibid.* **85** 951 (1963)
 - 23) C.G. Overberger, B. Kösters, T. St. Pierre, *J. Polymer Sci. A-5* **1987** (1967)
 - 24) L. Dufonteny, E. Mifuna, G. Neirynek, P.H. Teyssie, *J. Polymer. Sci.* **56** 465 (1962)
 - 25) W.G. Finnegan, R.A. Henry, *J. Org. Chem.* **24** 1565 (1958)
 - 26) W. Koenigs, *Ber.* **32** 224 (1899)
 - 27) R.L. Frank, *Ind. Eng. Chem.* **40** 879 (1948)
 - 28) G.B. Bachman, D.D. Micucci, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 2381 (1948)
 - 29) H.A. Iddles, E.H. Lang, D.C. Gregg., *ibid.* **59** 1945 (1937)
 - 30) J. Meisenheimer, O. Finn, W. Schneider, *Ann.* **420** 208 (1919)
 - 31) C.G. Overberger, J.C. Kongon, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 1879 (1954)
 - 32) A.T. Coscia, R.L. Kugel, J. Pellon, *J. Polymer Sci.* **55** 303 (1961)
 - 33) B.E. Sorenson, *USP* 1,911,722; *BP* 349,442
 - 34) C. Moureu, C. Dufraisse, J.R. Johnson, *Ann. Chim.* **7** 14 (1927)
 - 35) W. Bock, *BP* 487,604; *USP* 2,442,283; *C.A.* **42** 6165 (1948)
 - 36) A.M. Clifford, *USP* 2,419,057; *USP* 2,478,860
 - 37) F.S. Nichols, R.G. Flowers, *Ind. Eng. Chem.* **42** 292 (1950)
 - 38) R.L. Frank, C.E. Adams, J.R. Blegen, P.V. Smith, A.E. Juve, C.H. Schoroeder, M.M. Goff, *Ind. Eng. Chem.* **40** 420 (1948)
 - 39) C.G. Overberger, F.W. Michelotti, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 988 (1958)
 - 40) A.W. Poliakova, V.V. Korshak, N.A. LiEatnikov, *Vysokomol. Soed.* **3** 1144 (1961)
 - 41) D.L. Schoene, *USP* 2,515,318; *C.A.* **44** 8699 (1950)
 - 42) C.S. Marvel, R.D. Rands, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 2642 (1950)
 - 43) A. Katchalsky, K. Rosenheck, B. Altman, *J. Polymer Sci.* **23** 955 (1957)
 - 44) R.L. Frank, *Ind. Eng. Chem.* **40** 879,1438 (1948)
 - 45) 岩倉, 戸田, 鈴木, 未発表データ
 - 46) C.E. Schildknecht, "Vinyl and Related Polymers" Chap. XIII John Wiley (1952)
 - 47) 桑田, 川面, 広田, 日化 **81** 1770 (1960)
 - 48) C.L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.* **59** 1192 (1963)
 - 49) 岩倉, 戸田, 鈴木, 日本化学会21年会講演予稿集 **4** 2943 (1968)
 - 50) S.M. Khanna, M. Levy, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.* **58** 747 (1962)
 - 51) R.G. Pearson, R.L. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 2439 (1953)
 - 52) S. Glasstone, K.J. Landler, H. Eyring, "The Theory of Rate Process" p. 433 McGraw-Hill (1941)

有機合成化学協会誌 バックナンバー在庫表

(昭和43年9月現在)

下記バックナンバーが在庫しておりますから、ご入用の方は巻・号明記の上代金・送料を添えてお申し込み下さい。なお第3巻～第18巻のバックナンバーも多少在庫致しておりますからご照会下さい。

Vol. 19 (昭和 36. '61) No.	5	6	10	
" 20 (" 37. '62) "	2	4	5	6 9 10 11 12 記
" 21 (" 38. '63) " 1			6	7 10 12
" 22 (" 39. '64) "	2	4		7 10 11 12
" 23 (" 40. '65) "			6	10
" 24 (" 41. '66) " 2				11 12*
" 25 (" 42. '67) "			7	9
" 26 (" 43. '68) "			7	8 9

頒価: 1冊 400円・送料 12円

記: 20周年記念号 400円・送料 24円 * : 特集号 450円・" 24円

(注) バックナンバーの頒価は、すべて400円です。