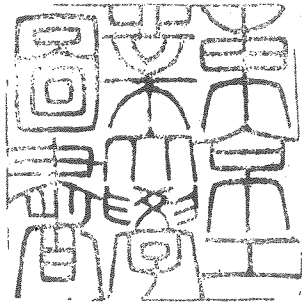


論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	電解重合に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	中濱精一
Author(English)	Seiichi Nakahama
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第496号, 授与年月日:1973年6月20日, 学位の種別:論文博士, 審査員:山崎升
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第496号, Conferred date:1973/6/20, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

# 電解重合に関する研究



中野 伸一

東京工業大学	317852
--------	--------

# 目 次

第1章	緒 言	1
第2章	電解によるアニオンリビング重合	11
2. 1	はじめに	11
2. 2	実 験	15
2. 3	結果と考察	19
2. 3. 1	$\alpha$ -メルスチレン- $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 系の電解重合	19
2. 3. 2	$\alpha$ -メルスチレン- $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 系の電解重合	23
2. 3. 3	電解により生成したポリ $\alpha$ -メルスチレンについて	23
2. 3. 4	陰極反応の機構について	27
2. 3. 5	ブタジエン- $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -THF系の電解重合	31
2. 4	ま と め	34
	文 献	36
第3章	電解還元によるアニオン直接開始重合	37
3. 1	はじめに	37
3. 2	実 験	40
3. 3	結果と考察	46
3. 3. 1	ポラログラフィー	46
3. 3. 2	電子の直接移動による電解重合	56
	i) $\alpha$ -メルスチレン, スチレンの電解重合	56

	ii) ブタジエン, イソプレン, クロロプレンの電解重合	60
	iii) アクリロニトリルの電解重合	62
	iv) メタクリロニトリルの電解重合	66
3.	4 まとめ	72
	文 献	73
第 4 章	カルバニオンの反応性と酸化電位	75
4.	1 はじめに	75
4.	2 実 験	79
4.	3 結 果 と 考 察	84
4. 3.	1 カルバニオンの酸化電位測定	84
4. 3.	2 Disodium <i>d</i> -methylstyrene tetramer の電解酸化	100
4.	4 まとめ	108
	文 献	110
第 5 章	電解酸化によるカチオン重合	111
5.	1 はじめに	111
5.	2 実 験	112
5.	3 結 果 と 考 察	114
5. 3.	1 ビニルエーの酸化ポラログラフィー	114
5. 3.	2 スチレンの電解カチオン重合	120
5.	4 まとめ	133
	文 献	135

第 6 章	電解酸化によるテラヒドロフランの重合	136
6. 1	はじめに	136
6. 2	実験	137
6. 3	結果と考察	144
6. 4	まとめ	158
	文献	159
第 7 章	電解酸化によるカチオン直接開始重合	160
7. 1	はじめに	160
7. 2	実験	162
7. 3	結果と考察	167
7. 3. 1	オレフィン類の酸化ポラログラフ	167
7. 3. 2	スチレン(イソブテン)-THF-Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> 系の電解重合	171
7. 3. 3	THF-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> -ジフェニルエチレン系の電解重合	177
7. 3. 4	THF-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> -スチルベン系の電解重合	182
7. 3. 5	THF-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> -αメチルスチレン系の電解重合	184
7. 4	まとめ	195
	文献	197
第 8 章	電解酸化によるラジカル重合	198
8. 1	はじめに	198
8. 2	実験	199

8. 3	結果と考察	199
8. 4	まとめ	203
	文献	205
第9章	総括	206

## 第1章 緒言

多くのビニルモノマーや環状化合物はラジカルまたはイオン重合してポリマーを生成するが、これらの重合開始反応は次のように2つに大別できる。

i) いわゆる開始剤または触媒と呼ばれる化学試薬により重合開始するもので、の中にはモノマーとは別にラジカルまたはイオンを何等かの方法で生成し、これにモノマーが付加して重合が開始される場合や、開始剤とモノマーとの間の電子移動やハイドライドイオンの移動などがおこり、モノマーが活性化されて重合開始する場合などがある。

ii) 外部からエネルギーをモノマーに与えることによりモノマーを直接ラジカルまたはイオンに活性化し、重合開始させる場合。たとえばγ線や紫外線照射により、モノマーはイオン化され、多くの場合カチオン重合が開始される。さらにステレンの熱重合もこの範ちゅうに入るが、γ線照射によるグラフト重合などは方法はγ線に似ているが、モノマー以外の活性種が生成することから、γ線に属すると考えられる。

このような重合開始反応の分類の上で、電解重合はどのような位置を占めるかを考える前に、「電解重合」という名称について触れておく。著者が本研究を始めの当時(1964年)まだ「電解重合」という言葉はなく、electroinitiated, electrolytic polymerization ましくは electrochemische polymerisation などの呼名が使われていた。その後も特に定義された報告はないが、今までに使われてきた範囲、実際上の便利さなどを考え、電極反応を応用した重合反応——電極反応生成物により開始される重合反応——を電解重合と呼ぶことにしたい。電解重合の開始反応には  $\text{C}_1$  類に入るものと、 $\text{C}_2$  類に属するものがある。 $\text{C}_1$  類として、モノマー、溶媒、支持電解質を含む電解液の電極反応において、重合開始能力をもつプロトンや支持電解質、溶媒の酸化、還元生成物などの活性種が生成し、それによって重合が開始される場合がある。他方、 $\text{C}_2$  類に属するものとして、電極反応により、直接モノマーがイオン化(活性化)され、重合が開始される場合、あるいは特殊な例として、アクリル酸のようなイオン化したモノマーを陽極酸化して、いわゆる



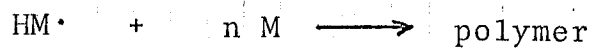
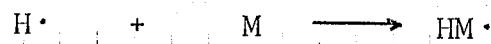
カルバ反応によりモノマーラジカルを生成し、ラジカル重合を開始させた例もある。電解重合におけるこのような開始反応を直接開始反応<sup>1), 2)</sup>と呼び、他の場合と区別する。これは放射線重合や紫外線照射による重合の開始反応に類似しており、新しい重合開始反応として電解重合に独特の位置を占めさせているといえる。さらに電解重合においては開始反応に相当する電極反応を反応系の外部から電気電圧によりコントロールでき、スイッチ一つで反応を容易に中断したり、再開させることができる。Faradayの電気分解の法則から、1 Faraday (96,500 クーロン, 26.8 A hr) の通電量は電流効率を100%とすれば1当量の触媒量に相当する。電解重合においても、触媒量と生成ポリマー数との間に明確な関係があるリビングポリマー系では通電量と生成ポリマー数との間にFaradayの電気分解の法則が成立することが見出された。(第2章参照)<sup>3)</sup> 電解重合では以上に述べたようないくつかの特徴がみられるほか、電気を通じることから必然的に重合系はある程度以上の電気伝導性を持つことを要求

され、しかも非極性溶媒中での電解重合は困難であり、支持電解質を添加する必要があるので反応系に大きな制限が加わっている。電解重合の工学的応用は未踏の分野であるが触媒の不用開始反応の調節が容易であるなどの長所がある反面、支持電解質の添加、対極の反応が無駄になるなどの短所がある。

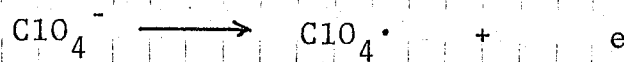
電解重合とは異なるが、重合系について電気化学的な測定をおこなうことは重合反応について多くの知見を与えてくれる。たとえば重合反応における立体障害や生長反応の機構などに関して電極反応と全く同列に扱うことはできないとしても、モノマーの酸化還元電位はモノマーのイオン重合性の一つの尺度として有意義である<sup>1), 2)</sup>。さらに重合生長末端についても酸化還元電位を測定することによりその生長反応速度定数との関係と議論することが出来る。ラジカルやカチオン重合の生長末端をとらえることは今のところ困難であるがアニオン重合の生長末端はいわゆるリビングポリマーとしてとらえることができ、その酸化電位の測定から種々のカルバニオンの反応性についての知見が得られた(第4章参照)<sup>4)</sup>。

電解重合の研究を年代に沿ってふりかえてみると、ラジカル重合については先ず1949年から1953年にかけて、Dineen<sup>5)</sup>, Parravano<sup>6)</sup>, Kern<sup>7)</sup>らはMMAの

水溶液を電解し、陰極に発生する水素原子による MMA の重合を報告している。

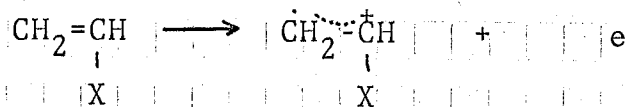


1959年～1962年頃にはエルバ反応を応用したフタジエンあるいは MMA の重合が Peterson<sup>8)</sup> Smith<sup>9)</sup> Funt<sup>10)</sup> らによって報告され、電流と重合速度の関係など動力学的取扱いもおこなわれるようになった。電解カチオン重合については1962年、Breitenbach がニトロベンゼン溶液中、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$  または  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  を支持電解質として、スチレン、イソブチルビニルエーテル、N-ビニルカルバゾールの陽極における重合を報告しており<sup>11)</sup>、その重合反応は次のようなカチオン開始機構で進んでいると説明している。



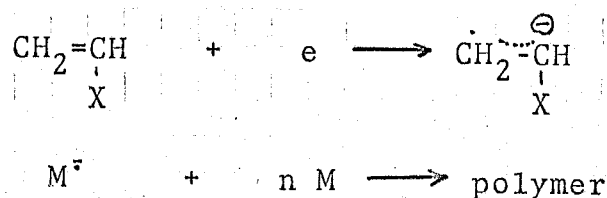
一、 THFの電解重合においては、ラジカル種とモノマーとの間の電子移動によってカチオン重合が開始されるのではなく、ラジカル種の溶媒またはモノマーからの水素原子ひきぬきにより生成したプロトンがモノマーを攻撃して重合開始することが明らかにされ(第6章参照)<sup>12</sup>、Tidswellらもスチレンの電解カチオン重合について同様の機構を提唱した<sup>13</sup>。

しかし1969年になってアセトニトリル中で各種ビニルモノマーの酸化電位がホーログラフにより測定され<sup>14</sup>、モノマーから陽極への直接電子移動によってカチオン重合が開始されることも考えられた。著者らはこの電子移



動によるカチオン重合が実際におこることを見出した(第7章参照)<sup>2)</sup>。最近では Funtらのホールス電流を用いた電解カチオン重合の動力学的研究の報告がある<sup>15)</sup>。電解アニオン重合については Breitenbach<sup>11)</sup>や、Funt<sup>16)</sup>らはアクリロニトリルの陰極における重合を報告しており、共重合反応の結果などからアニオン重合機構

を提唱したが不明な点がいくつか残っている。著者らは  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  を支持電解質として用いることにより、 $\alpha$ -メチルスタレンのリビングポリマーが陰極側から生成することを見出し、通電量と収量から計算したポリマーの分子量が実測値とよく一致したことから電解重合における量的な関係が明確になった(第2章参照)<sup>3)</sup>。Funtらはこの電解系を利用して通電量に比例してカルバニオンが生成し、逆方向に通電すればやはり通電量に比例してカルバニオンが消滅することを電子スペクトルの測定から明らかにした<sup>17)</sup>。さらに著者らはこの逆方向の通電によるカルバニオンの消滅がカルバニオンの陽極酸化によるものであることをホーログラムの測定から認め、種々のカルバニオンについてその酸化電位を測定し、その活性との関係を考察した(第4章参照)<sup>4)</sup>。一方カチオン重合の場合と同様、電子の直接移動によるアニオン重合が実際におこることがホーログラフを併用して確かめられた。(第3章参照)<sup>1)</sup>



その他最近ではニトロベンゼンの電解還元により生成したアニオンラジカルによるアクリロニトリルの重合<sup>18)</sup>やパルス電流によるブタジエンのアニオン重合速度定数の測定<sup>19)</sup>、分子量分布の調節<sup>20)</sup>などの研究があり、遷移金属化合物の電解還元生成物によるブタジエンの立体規則性重合やオリゴメリゼーションに関する研究も報告されている。<sup>21)</sup>

著者は以上述べた電解重合の研究の流れの中で、電極反応におけるモノマーの直接的イオン化により開始される重合反応を中心に研究した。その結果を第2章より第8章において述べる。

## 文 献

- 1) N. Yamazaki, I. Tanaka, and S. Nakahama, J. Macromol. Sci.-Chem., A2 (6) 1121 (1968).
- 2) S. Nakahama, K. Hashimoto, and N. Yamazaki, Polymer J. 印刷中 (1973).
- 3) N. Yamazaki, S. Nakahama, and S. Kambara, J. Polymer Sci., B3, 57 (1965).
- 4) S. Nakahama and N. Yamazaki, Polymer J. 3, (5) 617 (1972).
- 5) E. Dineen, T. C. Schwan, and L. C. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., 96, 226 (1949).
- 6) G. Parravano, J. Amer. Chem. Soc., 73, 628 (1951).
- 7) W. Kern and H. Quast, Makromol. Chem., 10, 202 (1953).
- 8) R. V. Lindsey, Jr., and M. L. Peterson, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2073 (1959).
- 9) W. B. Smith and H. Gilde, J. Amer. Chem. Soc., 82, 659 (1960). W. B. Smith and D. T. Manning, J. Polymer Sci., 59, s45 (1962).
- 10) B. L. Funt and K. C. Yu, J. Polymer Sci., 62, 359 (1962).
- 11) J. W. Breitenbach and Ch. Srna, Pure Appl. Chem., 4, 245 (1962).
- 12) S. Nakahama, S. Hino, and N. Yamazaki, Polymer J. ,2, 56 (1971).
- 13) B. M. Tidswell and A. G. Doughty, Polymers, 12, 431 (1971).

- 14) F. Sommer and J. W. Breitenbach, Int. Symp. Macromol. Chem. Budapest, Preprint, 1, 257 (1969).
- 15) B. L. Funt and T. J. Blain, J. Polymer Sci., A-1, 9, 115 (1971).
- 16) B. L. Funt and F. D. Williams, J. Polymer Sci., A2, 865 (1964).
- 17) B. L. Funt, S. N. Bhadani, and D. Richardson, J. Polymer Sci., A-1, 4, 2871 (1966).
- 18) G. Mengoli and G. Vidotto, Makromol. Chem., 142, 121 (1971).
- 19) B. L. Funt and V. Hornof, J. Polymer Sci., A-1, 9, 2429 (1971).
- 20) B. L. Funt and V. Hornof, J. Polymer Sci., A-1, 9, 2171 (1971).
- 21) N. Yamazaki, M. Kase, and T. Ohta, Polymer J. 2, 364 (1971).



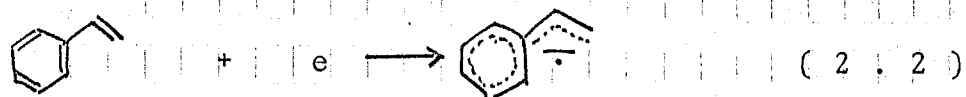
## 第2章 電解によるアニオンリビング重合<sup>1)</sup>

### 2.1 はじめに

陰極と陽極をガラスフィルターなどの隔膜により分離した電解セルを用いて、モノマーを含む電解溶液に電流を通じると陰極側または陽極側にポリマーを生じることがある。これは陰極または陽極における電極反応により生成した活性な化学種が重合を開始した結果であると理解される。このような重合反応を電解重合と呼ぶが、これを解明するため、電極反応により生成する化学種や、ポリマーを生成するに至る一連の反応を明らかにすることが本研究の目的の一つである。電極反応における量的関係は、いわゆる Faraday の電気分解の法則と呼ばれるもので、生成する化学種の量は通電量と化学量論的關係にある。リビングポリマーが電解によって生成するような場合には最終生成物であるポリマーと通電量の間にも Faraday の電気分解の法則が成立する可能性があり、もしこの關係が実験的に認められるならば、電極反応と重合反応との關係

をより明確にすることができる。本章では以上のような解析をおこなうため比較的、反応機構が単純によく解明されているいわゆるリビングポリマーを電極反応により生成させることを試み、得られた結果から電解アニオン重合の反応機構を考察した。

予備的な実験においてジメチルホルムアミド (DMF) - テトラブチルアンモニウムヨード - ナフタレン系に電流を通じると、陰極が濃緑色に着色し、やがて陰極室全体に拡散した。しかし通電を止めるとすぐに退色し、またナフタレンの代わりにステレンを添加してもステレンのリビングポリマーの赤色は観察できなかった。緑色の生成物はナフタレンのアニオン



ラジカルで式 (2-1) のように電解還元により生成するものと考えられ、同様にステレンについても式 (2-2) の反応がおこることが期待されたが実験的には失敗した。一般に DMF は非プロトン性溶媒として知られているが、カルバニオン

のような強い塩基とは反応してしまい、リビングポリマーを安定に存在させることはできない。その他ジメチルスルホキド、アセトニトリル、ヒロリジン、ニトロベンゼンなどの溶媒を検討したが、いずれも不適當であった。もしテトラヒドロフラン (THF) のようなリビングポリマーを安定に存在させられるエーテル類を電解液の溶媒とするならばこれに溶解して電気伝導性を与えかつカルバニオンとは反応しない支持電解質を探し出す必要がある。本実験の当初、エーテル類のような比較的極性の小さな有機溶媒中に電気を通じることは非常に困難なことに思われた。事実、多くの無機電解質は十分乾燥したエーテル類にはほとんど溶けずたとえ溶けたとしても、その溶液の電気抵抗は非常に高く、電解をおこなうには不適當であった。(後に  $(C_4H_9)_4NClO_4$ ,  $(C_4H_9)_4NPF_6$  などの四級アモニウム塩については THF やジメチルエタンなどのエーテル溶媒に溶け、支持電解質として使用できることがわかったが、この場合もリビングポリマーを安定に存在させることはできない。) ところが  $LiAlH_4$  は THF に溶解して電導性を与えることがわかり、ステンを加えて通電すると陰極側から高収率でポリマー

が得られた。さらにこの目的に合うものとして Ziegler Electrolyte と呼ばれる  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  に代表される ate complex を見出すことができた。この支持電解質を用い、 $\alpha$ -メチルステンをモノマーとして電解重合をおこなった。その化学量論性を検討した。

## 2. 2 実験

### 2. 2. 1 試薬類

テトラヒドロフラン 市販一級品をナトリウムで乾燥後、さらに  $\text{LiAlH}_4$  で 1 日 還流して脱水する。これを粗蒸留し、再び  $\text{LiAlH}_4$  を加えて 4、素雰囲気下で精留する。4、素置換できる 容器中にナトリウムワイヤーと共に保存する。

$\alpha$ -メチルステン 市販の  $\alpha$ -メチルステン を  $\text{CaH}_2$  で乾燥し、蒸留を 2~3 回くりかえして精製したものを用いる。

ブタジエン  $\text{NaOH}$  および  $\text{CaCl}_2$  を充てんした管に通じて精製し、ドライアイスメタール浴で冷却、採取したものを用いる。

$\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  Ziegler らの方法により 4、素下で金属ナトリウムと  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  とから合成する。<sup>2)</sup>  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  をオイル浴で  $140^\circ\text{C}$  に加熱し、これに少量づつの金属ナトリウム片を加えていくと、生成した  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  は融解して 容器の底に沈み、金属アルミニウムが表面に塊りとなって浮ぶ。反応終了後、反応混合物をヘキサンで洗浄し、未反応の  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  を除く。  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  を熱ベンゼンで溶解し、金属アルミニウムを熱時沈別する。沈液を放冷して

$\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  の結晶を析出させた後、沙温してベンゼンを除き、さらに結晶をヘキサンで洗浄する。減圧下で残存する溶媒を除去し、チッ素下アンフル中に保存する。

$\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$        $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  と同様な方法で合成した。

ジアゾタン      常法により合成した *p*-Tolyl-sulfonylmethyl nitrosamide を熱分解して発生するジアゾタンをエーテル溶液として留出する。<sup>3)</sup>

## 2. 2. 2 装置と操作

電解重合は図 2.1 に示すようなガラスフィルターで陰陽極が分離されたセル (B) 中でおこなった。電極には  $3.5 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$  の白金板を用いた。支持電解質 —  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  — はあらかじめ真空乾燥したセル (B) 中に入れておき、(A) には  $\alpha$ -メチルスチレン (またはブタジエン)、(C) には THF を入れ、それぞれ  $\text{CaH}_2$ 、 $\text{LiAlH}_4$  で脱水し、真空下のセル (B) をドライアイスメタール浴にて冷却して、モイラーおよび溶媒を蒸留仕込みした。(E) のところでガラス管を融封してセルを真空ライン (D) からとりはずし、支持電解質 ( $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )、モイラー ( $\alpha$ -メチルスチレン)、

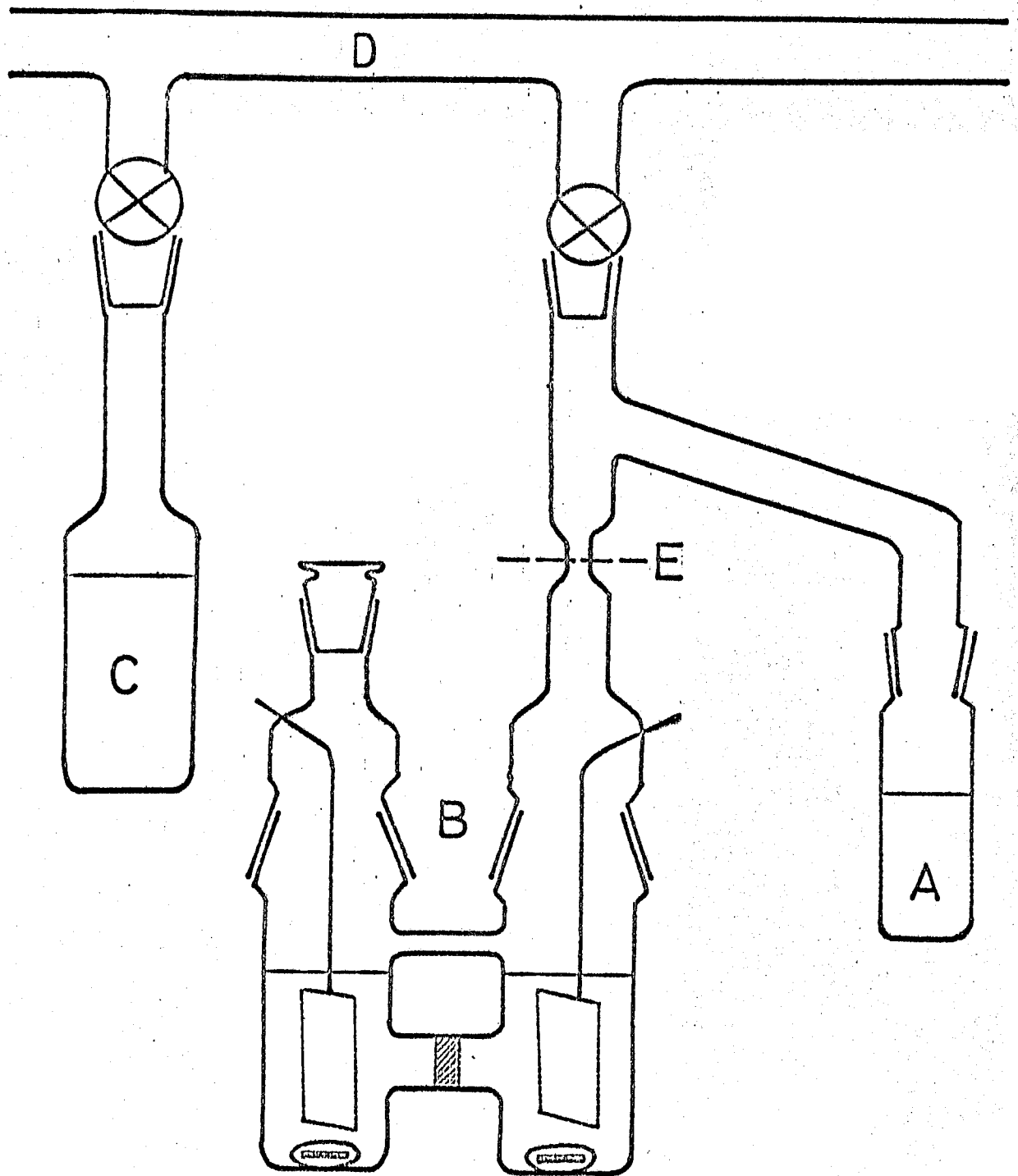


図 2. 1 電解重合の装置；A, モノマー管；B, 電解セル；C, 溶媒管；D, 真空ライン；E で融封して電解セルをラインから切り離す。

溶媒 (THF) の三者をよく混合した後、室温で所定の電流量を通電する。電解後  $\alpha$ -メチルステンンの平衡重合系をホリアー側に移すため、セル全体をドライアイスメタノール中に漬し、 $-78^{\circ}\text{C}$  で 1 時間放置する。 $-78^{\circ}\text{C}$  のメタノールで電解液を処理すれば、直ちに赤色は消え、白色のホリステンンが析出する。ホリアーはベンゼン溶液から凍結乾燥により精製した。

電解 その他の実験条件は次のとおりである。

電解液の全容量	60 ml
モノマー濃度	0.3 ~ 1.3 mol/l
支持電解質濃度	0.6 ~ 0.7 mol/l
電流密度	0.43 mA/cm <sup>2</sup>
電流の強さ	~ 3 mA
通電量	0.56 ~ 4.28 $\times 10^{-4}$ F
槽電圧	6.5 ~ 34 V
電解温度	室温 (14 ~ 27 $^{\circ}\text{C}$ )
重合温度	$-78^{\circ}\text{C}$



## 2. 3. 結果と考察

### 2. 3. 1 $\alpha$ -メチルスチレン - $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ - THF 系の電解重合

$\alpha$ -メチルスチレン -  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  - THF 系を電解の時と同じ条件にして、電流を流さないでそのまま「電解液」を処理してもポリマーが全く得られないことから  $\alpha$ -メチルスチレンが  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  と反応して重合をおこさないことを確かめた。

電解液に通電を始めると、図 2. 2 に示すように、直ちに陰極板上よりリビングアニオンと考えられる赤色の析出物が陰極液へと拡散していくのが観察される。系中に含まれる不純物のため通電開始当初はこの赤色は消色するが 10~30 mA·min. 通電後は陰極液の色は次第に濃くなる。一方、陽極側はガラスフィルターに遮られて全く着色しない。所定量通電した後、陰極液を静かに攪拌し、そのままセル全体を  $-78^\circ\text{C}$  に 1 時間冷却すれば系の粘度は増し、ほぼ 100% 近い収率でポリマーが得られる。このようにして生成したリビングポリマーは Na-ナフタレンで開始されたものと同様に、両末端がカルバニオンであると考えられ、したがって 2 フェラデー

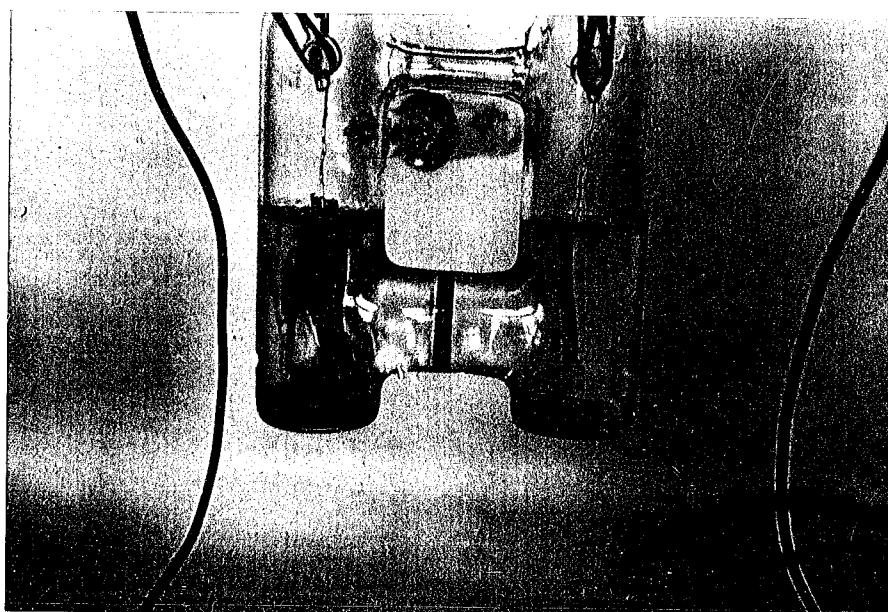


図 2.2  $\alpha$ -メチルステン- $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -THF 系の電解重合;  
A, 通電初期の状態.

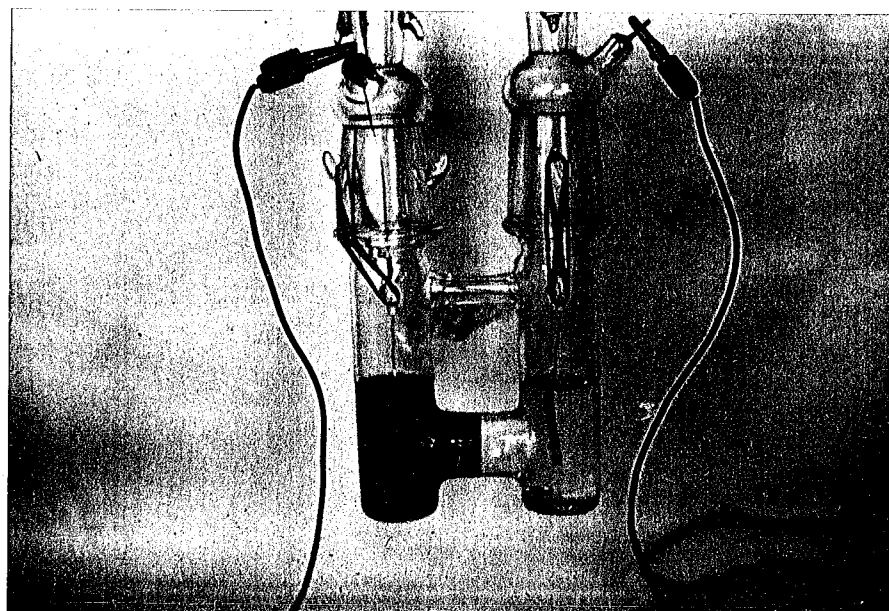


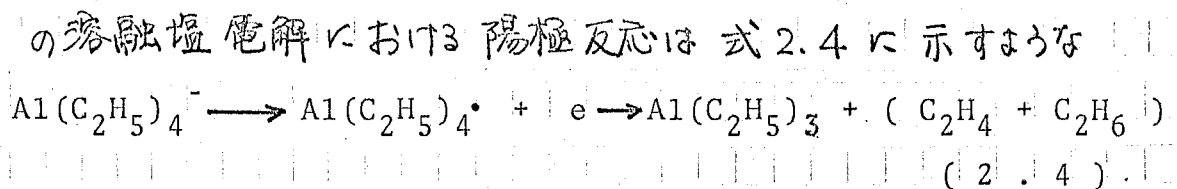
図 2.2 B, 電解直後の状態

の通電に対し 1モルのポリマーが生成することになり、  
通電量とポリマーの分子量、収量の関係は式 2.3 で表わ  
される。表 2.1 から明らかのように 通電量とモマー

$$\text{ポリマーの分子量} = \frac{\text{ポリマーの生成量}}{\frac{1}{2} \times \text{通電量}} \quad (2.3)$$

仕込み量を変化させて実験をおこなった結果、式 2.3 から  
計算された分子量と粘度測定から求めた分子量とはよく一致  
した。このことより陰極における電解還元により、両末端カル  
バニオンのリビングポリマーが生成したことが推察される。

一方陽極液は電解中も終始変化せず、気体の発生  
も見られない。電解後、陽極液からはポリマーはほとんど  
得られず、過剰のメチルで処理した際わずかに白濁する場合  
もあるが、これはガラスフィルターを通じ陰極側のポリマーが  
移ってきたためと考えられる。Zieglerらによると、<sup>4)</sup>  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$



塩の分解によるエタン、エチレンの発生といわれている。本実験  
の場合もしこの反応が起るとしてもガスの発生がみられないのは

表 2.1  $\alpha$ -メチルステン-NaAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-THF系の電解重合

実験号	モノ量 m mol	通電量 $\times 10^4$ 分 (a)	生成モノ量 $\times 10^4$ mol (b)	a/b	生成ポリマーの分子量 $\times 10^{-4}$		収率 %
					測定値 <sup>a</sup>	計算値 <sup>b</sup>	
1	10	2.0	0.84	2.4	1.3	1.1	95
2	20	2.0	1.1	1.7	2.1	2.4	99
3	30	2.0	0.99	2.1	3.5	3.5	98
4	40	2.0	0.96	2.1	5.2	4.7	96
5	20	0.97	0.47	2.1	4.9	4.8	96
17	30	2.2	0.99	2.2	3.5	3.2	98

a 粘度測定より求めたポリマーの分子量.

$$[\eta] = 1.08 \times 10^{-4} M^{0.71}, \text{トルエン中 } 30^\circ\text{C.}$$

b 式 2.3 より求めたポリマーの分子量.

電流値が小さすぎるため 発生ガスが陽極液に溶けてしまうことによるとも考えられる。

### 2. 3. 2 $\alpha$ -メチルステン - $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ - THF系の電解重合

支持電解質を  $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  に変えて 2. 3. 1 と同様の実験を試みれば、電解重合の経過、および生成ポリマーについての結果は  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  を支持電解質とした場合と変わらなかった。電解重合における支持電解質の  $\text{Li}^+$  イオンと  $\text{Na}^+$  イオンの相違は少ないと考えられる。実験結果を表 2. 2 に示す。

### 2. 3. 3 電解により生成したポリ $\alpha$ -メチルステンについて

重合の生長末端がカルバニオンであることを確認するため、できるだけ多量の電気を流し、乾燥した炭酸ガスにより室温下で赤色の陰極液を処理して  $\alpha$ -メチルステンのオリゴマーを得た。生長末端がカルバニオンであれば、炭酸ガスと反応してカルボキシル基を生成するはずであり、さらに酸塩基滴定と分子量測定とから両末端生長か、片末端生長かを知ることができる。オリゴマーは次のような電解条件下で生成した。

表 2.2  $\alpha$ -メチルスタレン-LiAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-THF系の電解重合

実験番号	モノ量 m mol	通電量 $\times 10^4$ ファラデー (a)	生成モノ数 $\times 10^4$ モル (b)	a/b	生成モノの分子量 $\times 10^{-4}$		モノ収率 %
					測定値 <sup>a</sup>	計算値 <sup>b</sup>	
18	30	2.4	0.90	2.7	3.6	3.0	90
19	30	1.1	0.56	2.0	6.1	6.3	96
21	40	0.56	0.27	2.1	15.8	16.9	91

a 粘度測定より求めたモノの分子量.  
 $[\eta] = 1.08 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.71}$ , トルエン中 30°C.

b 式 2.3 より求めたモノの分子量.

モノマー ( $\alpha$ -ナリステレン)	10 mmole
支持電解質 ( $\text{NaAc}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )	0.23 mole/l
溶媒 (THF)	電解液の全体積を 60 ml とする
通電量	$9.53 \times 10^{-3}$ ファラデー
セル電圧	26 V
温度	26 °C

炭酸ガスにより処理されたオリゴマーの赤外吸収スペクトルは、  
 図 2.3 に示すように、 $3400 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $-\text{OH}$  の伸縮  
 $1270 \text{ cm}^{-1}$  に同変角振動、 $1700 \text{ cm}^{-1}$  には  $-\text{OH}$  により  
 長波長側へシフトした  $>\text{C}=\text{O}$  の伸縮振動による吸収帯  
 がそれぞれ見られ、カルボキシル基が生成していることを示唆  
 している。このオリゴマーにジアゾメタンを作用させて、  
 メチルエステル化するとその赤外吸収スペクトルは図 2.4 の  
 ようになり、 $3600$  付近にわずかに  $-\text{OH}$  の吸収が残って  
 いるが、 $>\text{C}=\text{O}$  の伸縮は  $1740 \text{ cm}^{-1}$  に移り、 $1230 \text{ cm}^{-1}$   
 には  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  による吸収が現われ、エステル化が  
 起ったことを示している。エステル化したオリゴマーの分子量は  
 VPO による測定から 525、酸塩基滴定の結果と  
 合わせてオリゴマー 1 個あたり、1.4 個のカルボキシル基を  
 持つことがわかった。通電量と分子量の関係から

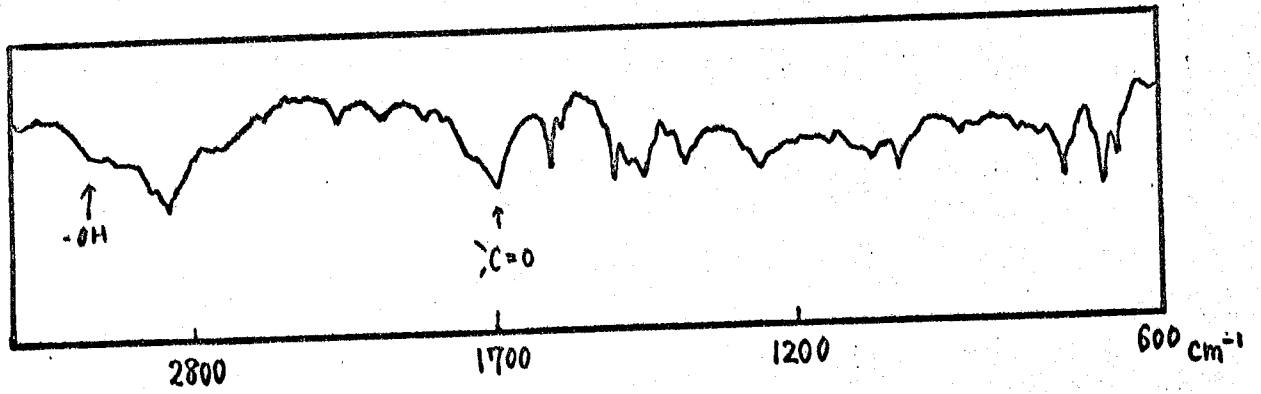


図 2.3 炭酸ガスで処理したオリゴ-d-メチルスタレンの赤外吸収スペクトル。

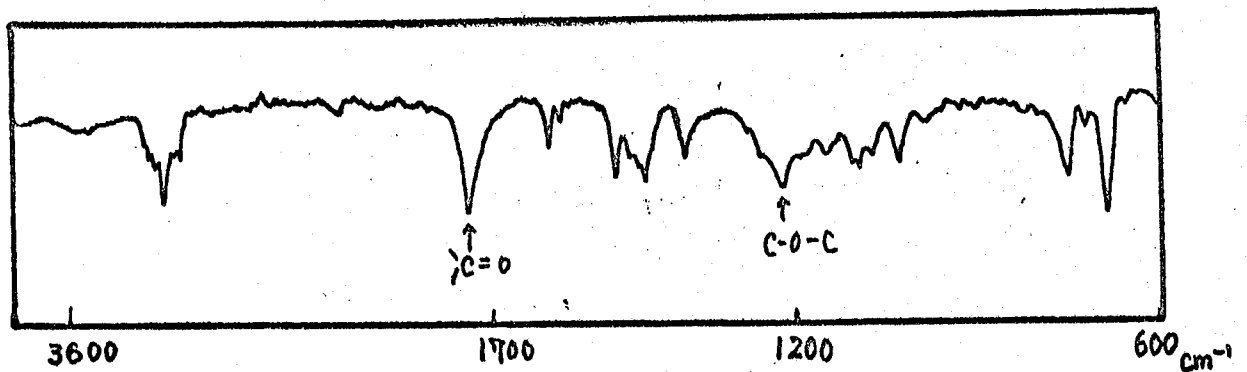


図 2.4 トリメチルアミンによりエステル化したオリゴ-d-メチルスタレンの赤外吸収スペクトル。



推定された 2.0 個に近い値が得られなかったのは、炭酸ガスによる処理の際、水分などの不純物により、カルバニオンが全部はカルボキシル化されなかったこと、オリゴカルボン酸の分子量が高いため酸塩基滴定の値が不正確になったことなどの原因によると考えられる。

次に図 2.5 の装置を使って赤色の陰極液の電子スペクトルを測定することにより、リビングポリマー特有の吸収がみられるかどうかを検討した。陰極液の電子スペクトルは図 2.6 に示すように、 $313\text{ m}\mu$  に極大吸収を示し、従来から知られているリビングポリマーのスペクトルと一致した<sup>5)</sup>。

以上のことおよび 2.3.1, 2.3.2 においてポリマーの分子量が両末端生長として計算値とよく一致することからこの電解による  $\alpha$ -メチルステレンの重合では不純物などにより、多少片末端生長のものがあるとしても、大部分は両末端アニオン生長してリビングポリマーを生成していると考えられる。

#### 2.3.4 陰極反応の機構について

陰極反応からカルバニオン生成に至る過程については、次の 2つの場合が想定される。

図 2.5  
陰極液の電子スペクトル  
測定用セル

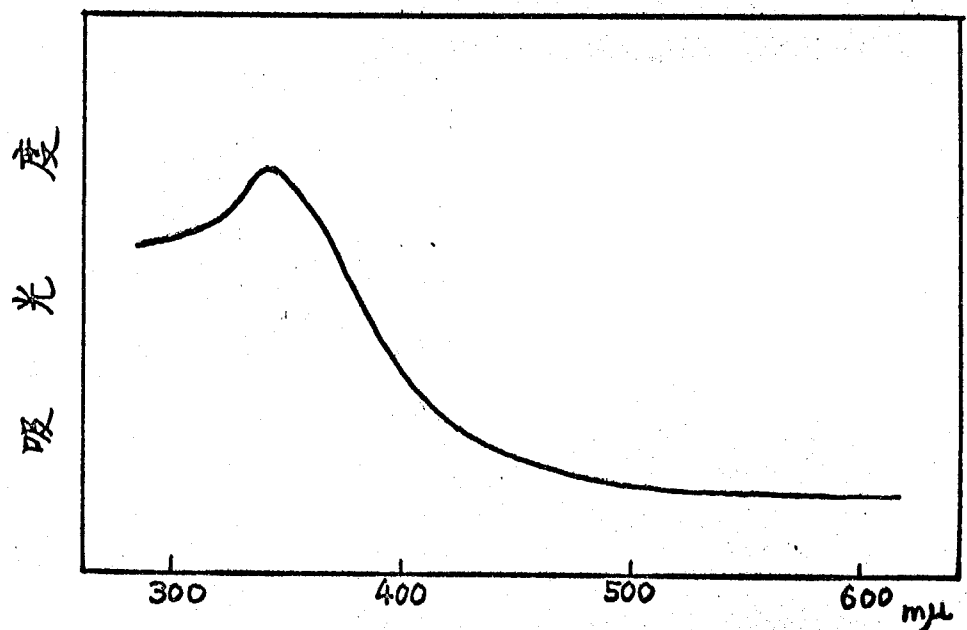
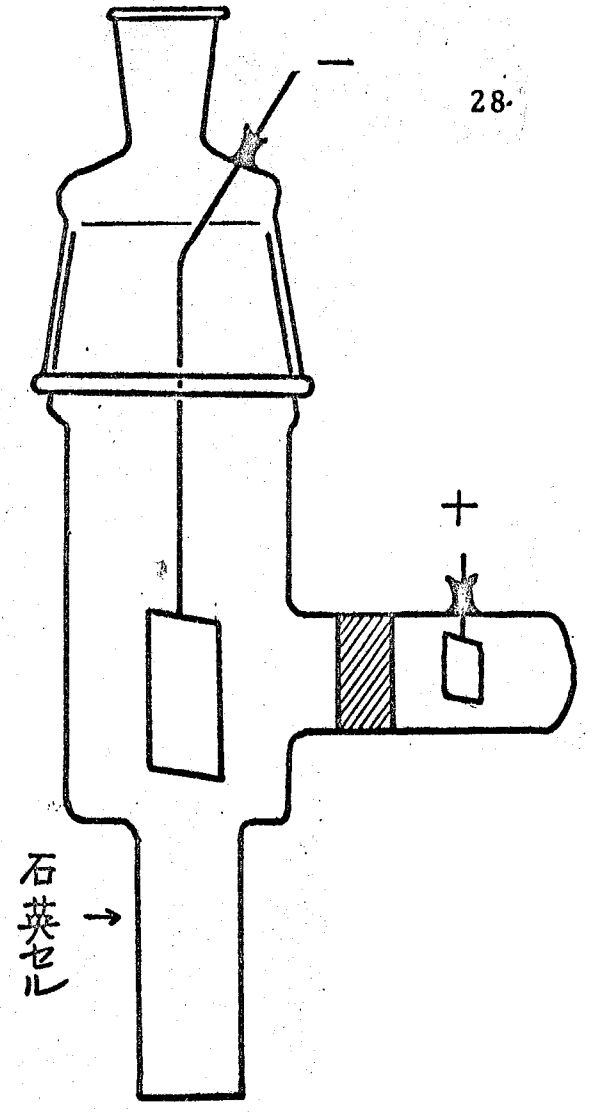
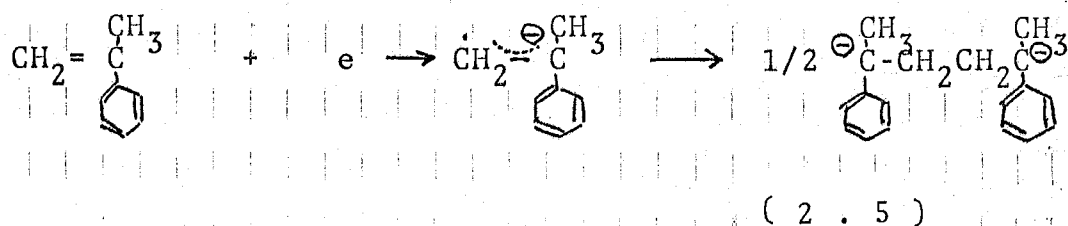
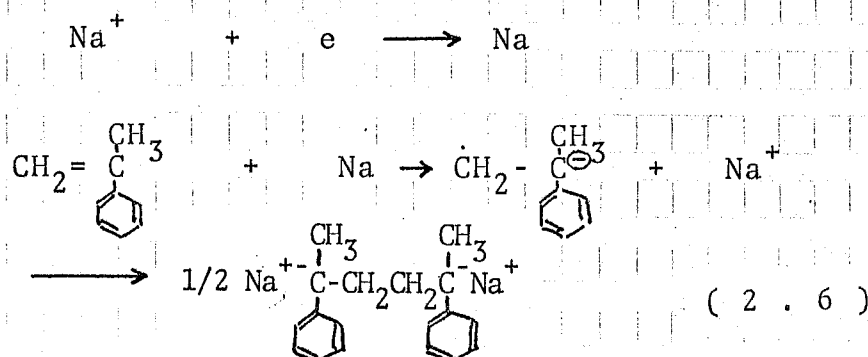


図 2.6 陰極液の電子スペクトル

まず、電極において  $\alpha$ -メチルスチレンが直接電解還元される場合、



もう一つの考えられる過程は支持電解質の  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  が還元されて生成した金属ナトリウムによりカルバニオンを生成する場合である。



いずれの反応が進行するかは  $\alpha$ -メチルスチレンと  $\text{Na}^+$  のいずれが還元され易いかによって決る。これを明らかにするため、回転白金電極により重合系のポ-ログラムを測定した。その結果図 2.7 に示すように  $\alpha$ -メチルスチレンの存在する系のポ-ログラムと存在しない系の、すなわち支持電解質 ( $\text{Na}^+$ ) のポ-ログラムは完全に一致し、 $\alpha$ -メチルスチレンの還元液は観察されなかった。<sup>8)</sup> これは  $\alpha$ -メチルスチレンの還元電位が

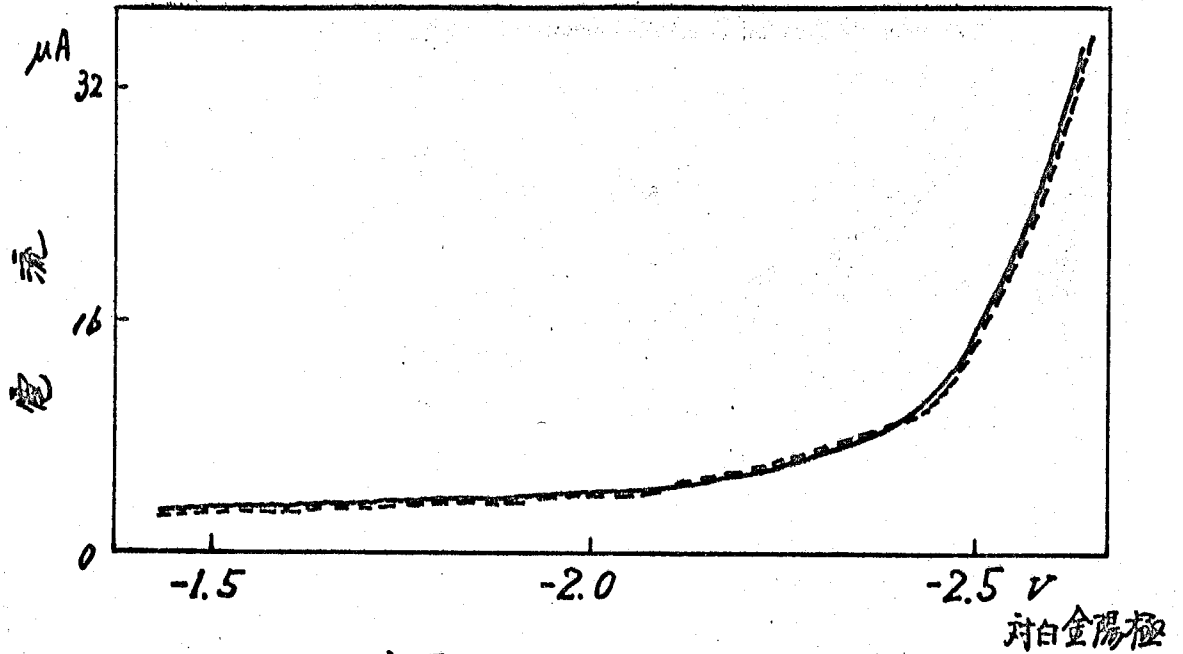


図 2.7 回転白金電極による $\alpha$ -メチルstyレン-NaAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-THF系のホ-ラログラム (実線が $\alpha$ -メチルstyレンの存在する系, 点線が存在しない系)。

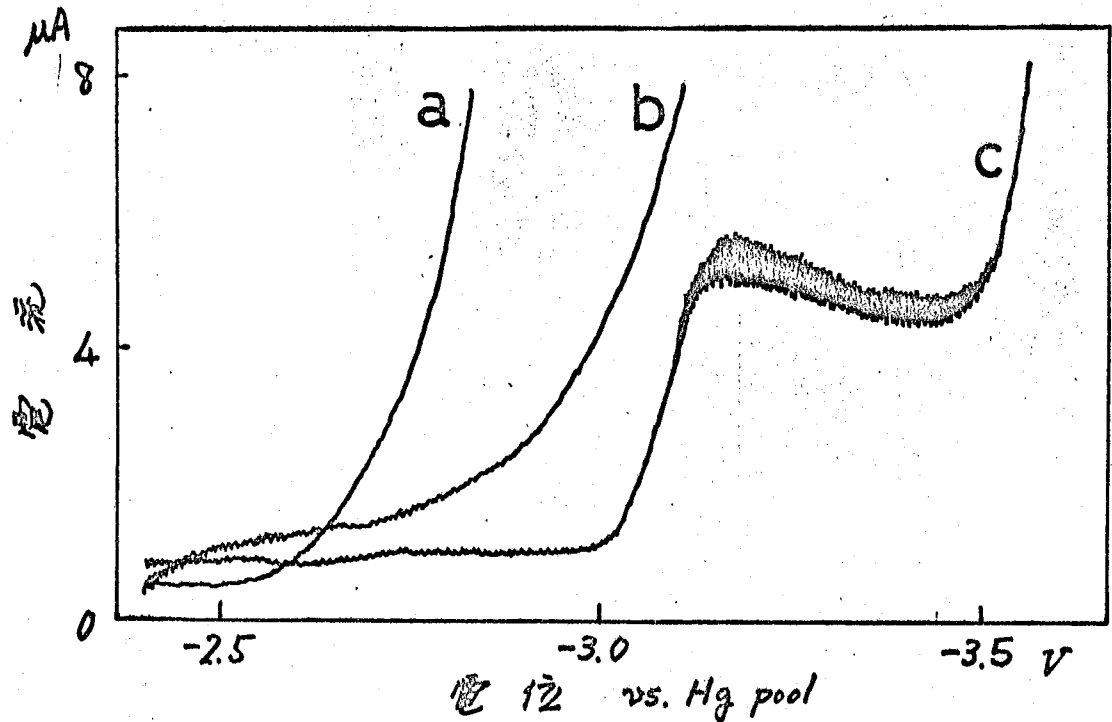


図 2.8 水銀滴下電極によるLi<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>,  $\alpha$ -メチルstyレンのホ-ラログラム. a: Li<sup>+</sup>; b. Na<sup>+</sup>; c.  $\alpha$ -メチルstyレン; 溶媒ジメチルエーソ; 温度25°; 支持電解質 Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>.

$\text{Na}^+$ のそれに比べてより卑であることを示している。したがってこの電解重合系においては式2.6に示す機構により、重合が開始されていると考えることができる。さらにジメトキシエタン溶媒中で過塩素酸テトラブチルアンモニウムを支持電解質として  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  および  $\alpha$ -メチルステンレンのポラログラムを測定すると、図2.8に示すように、アルカリ金属イオンの方が還元され易いことがわかった<sup>9)</sup>。しかしミクロなポラログラフ的反応とマクロな電極反応とは必ずしも一致せずモノマーの直接還元の可能性も残されている。

### 2.3.5 ブタジエン— $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ —THF系の電解重合

$\alpha$ -メチルステンレンは天井温度が低い ( $\sim 65^\circ\text{C}$ )<sup>6)</sup>ため、電解によりリビングオリゴマーを生成させておき、電解後に系を冷却して一斉に生長反応をおこさせ、分子量分布の比較的狭いポリマーを得ることができる。その結果計算値と実験値の良好な一致をみることができた。ステンレンやブタジエンは天井温度が高いため、通常の電流の強さ ( $1\sim 10\text{ mA}$ )

のゆくりした開始反応では次々と生長反応がおこってしまい、電解の初期には高分子量のポリマーが生成し、後期には、モノマー濃度が低下して生成するポリマーの分子量は低くなる。したがって得られたポリマーの分子量分布は広くなり、 $\alpha$ -メチルスタレンの場合のように通電量と生成ポリマー数との間に一定の関係は見出せなかった。得られたポリブタジエンの赤外吸収スペクトルからそのミクロ構造は1,2ビニル 76% , 1,4 トランス 24% であり、アニオン重合によるポリブタジエンのミクロ構造とよく一致している。<sup>7)</sup>

$\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  を支持電解質とする。この系での電解によるその他のモノマーのアニオン重合も考えられるが、スチレンブタジエンなどに比べてよりアニオン重合し易いメタクリレートなどはこの支持電解質によりすでにアニオン重合をひきおこしてしまうことが判ったため、同系における電解重合は試みなかった。

表 2.3 ブタジエン-NaAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-THF 系の電解重合<sup>a</sup>

実験番号	モノマー量 m mol	通電量 ×10 <sup>4</sup> ファラデー	分子量(計算値) <sup>b</sup> ×10 <sup>-4</sup>	分子量(測定値) <sup>c</sup> ×10 <sup>-4</sup>	収量 g	収率 %
9	25	2.18	0.96	5.87	1.05	77.0

a. 電解は0°Cでおこない、通電後さらに-78°Cで1時間放置して重合を完結させた。

b. 式 2.3 により求めたポリマーの分子量。

c. 粘度測定により求めたポリマーの分子量。

$$[\eta] = 1 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.77}, \text{トルエン, } 30^\circ\text{C.}$$

## 2.4 まとめ

この章においては  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (または  $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) を支持電解質とする THF 溶液中で電解をおこなうと、陰極側で スチレン, ブタジエン,  $\alpha$ -メチルスチレン が重合することを観察し、特に  $\alpha$ -メチルスチレンをモノマーとした場合、陰極に生成した赤色は  $\alpha$ -メチルスチレンのカルバニオンによることを次のような実験結果から推察した。すなわち i) この赤色は空気や水と容易に反応して消色すること、ii) その電子スペクトルがいわゆる  $\alpha$ -メチルスチレンのリビングポリマーと同じ極大吸収を  $313\text{m}\mu\text{V}$  に示すこと、iii) 赤色の陰極液を炭酸ガスで処理して得られるオリゴマーはカルボキシル基を平均 1.4 個もっていること。さらにアルカリ金属を開始剤とした  $\alpha$ -メチルスチレンのリビングポリマーの場合と同様に両末端生長すると仮定すれば 2 電子の移動で 1 個のポリマーが生成することになる。この関係を用いてポリマーの収量と通電量からポリマーの分子量を計算すると実測値とよく一致したことから、この電解重合系においては両末端アニオン生長のリビングポリマーが生成していることが確かめられた。以上のことから開始反応としての



電極反応と重合反応との関係を、生成物および反応量の点において明らかにすることができたといえよう。しかし電極反応そのものについてはポラログラフによる測定が十分ではないので不明な点が残っている。この問題については第3章で検討する。

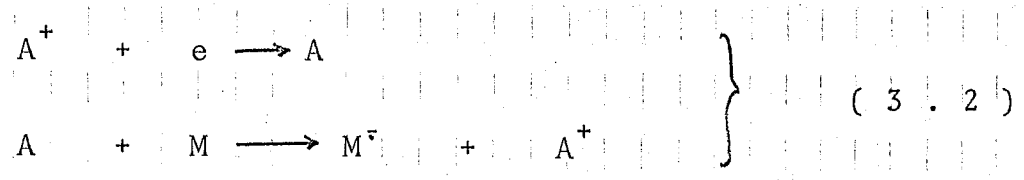
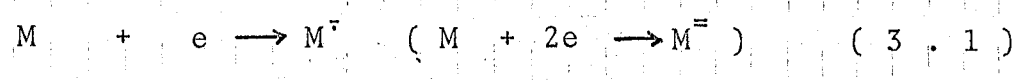
## 文 献

- 1) N. Yamazaki, S. Nakahama, and S. Kambara, J. Polymer Sci., B3, 57 (1965).
- 2) K. Freudenberg, Th. Wieland, G. Wittig, and K. Ziegler, Ann., 629, 186 (1960).
- 3) Th. J. de Bore and H. J. Backer, Org. Synth., coll. vol. 4, 250 (1963).
- 4) K. Ziegler, " Organometallic Chemistry " H. Zeiss, Ed., Reinhold Publishing Corp., New York, N. Y. 1960, p251.
- 5) J. Comyn and K. J. Ivin, Europ. Polymer J. 5, 587 (1969).
- 6) D. J. Worsfold and S. Bywater, J. Polymer Sci., 26, 299 (1957).
- 7) L. E. Forman, " Polymer Chemistry of Synthetic Elastmer" Part 2, J. P. Kennedy and E. Törnqvist Ed., Interscience Publishers, New York, N. Y., 1969, p567.
- 8) 山崎, 田中, 中狭. 工化 70, 1978 (1967).
- 9) N. Yamazaki, I. Tanaka, and S. Nakahama, J. Macromol. Sci.-Chem., A2, 1121 (1968).

# 第3章 電解還元によるアニオン直接開始重合<sup>1)</sup>

## 3.1 はじめに

すでに スチレン<sup>2)</sup>、 $\alpha$ -メチルスチレン<sup>3)</sup>、イソプレン<sup>4)</sup>、メタクリル酸メチル<sup>5)</sup>、アクリロニトリル<sup>5)</sup>、4-ビニルピリジン<sup>6)</sup>などのモノマーについて電解によるアニオン重合が報告されているが、いずれも開始反応について詳しい検討がおこなわれていない。これらの電解重合ではどの場合も陰極側からポリマーが得られていること、また陰極液が着色するという報告もあることなどから、陰極でモノマーのアニオンラジカルまたはジアニオンなどが生成し、これによって重合が開始されると考えられる。陰極上でのモノマーへの電子の移動が重合反応の開始段階に相当し、その反応には次の二つの機構が考えられる。



(3.1)の反応は電極から電子がモノマーへ直接授与される直接的電子移動を、式3.2は電子が一旦他の物質(支持

電解質など)に与えられた後この還元生成物(A;  $\lambda$ と  
 えばNa)とモノマーが反応して電子を受け取る間接的電子  
 移動を示している。FuntらはDMFを溶媒とし、アルカリ金属  
 塩を支持電解質とするアクリロニトリルの電解重合において電子が  
 直接モノマーへ付加すると報告している。<sup>5)</sup>ところが $\text{Na}^+$ の  
 還元電位はDMF中で $-1.55\text{V vs. Hg}$ ポールであり、  
 アクリロニトリルの $-1.69\text{V vs. Hg}$ ポールよりも正で  
 ある。すなわちDMF中では $\text{Na}^+$ の方がアクリロニトリル  
 よりも還元され易いのであり、このような条件下でアクリ  
 ロニトリルが優先的に直接的電子付加を受けるとは考え  
 難い。

著者らはテトラブチルアンモニウム塩が種々のビニルモノマー  
 に比べてより負の還元電位を示すことをポラログラフに  
 よる測定から確かめ、種々のモノマーのエーテル溶液中での  
 還元半波電位とそのアニオン重合性とを比較、検討  
 した。さらにテトラブチルアンモニウム塩を支持電解質と  
 して電解重合をおこなう。電子の直接移動による重合  
 反応を試みた。この場合、生成したポリマーアニオンが四級

アンモニウムイオンと反応して重合が停止し、リビングポリマーは得られなからが アクリロニトリル、メタクリロニトリルをモノマーとした系では 電解重合反応の動力学的考察をおこなうことができた。

## 3. 2 実験

### 3. 2. 1 試薬類

ジメトキシエタン (DME, Ansul Co.) は金属ナトリウムおよび  $\text{LiAlH}_4$  で還元、乾燥後精留して用いた。

過塩素酸テトラブチルアンモニウム はヨ-化テトラブチルアンモニウムと過塩素酸ナトリウムの水溶液中での反応により、合成し、酢酸エチルまたは DME で再結晶して用いた。

### 3. 3. 2 装置と操作

#### 3. 3. 2. 1 ビニルモイマーの半波還元電位の測定

図 3. 1 に示した測定用セルに支持電解質(過塩素酸テトラブチルアンモニウム)を入れ真空乾燥後、溶媒(DME)を真空蒸留仕込みし、さらにマイクロシリンジであらかじめ精製したモイマーを加えた。支持電解質およびビニルモイマーの濃度はそれぞれ  $0.1, 0.001 \text{ mol/l}$  となるようにした。測定は  $25^\circ\text{C}$  ナッ素気流中で柳本製作所製 PA-102 型ポ-ラログラフを用いておこなった。モイマーの半波電位はすべて水銀プールに対して測定されたが、この系での水銀プールの電位は  $-0.3 \text{ V vs. SCE}$

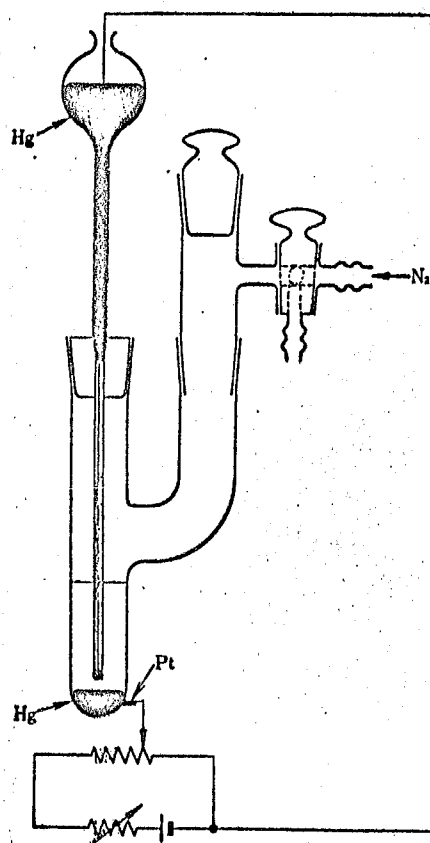


図 3.1 ビニルモノマーの還元波測定用  
ホーログラフセル

と測定されるので、表 3.1 のモイマ-の半波電位はこの  
分を補正して vs. SCE で表示した。

### 3.2.2.2 電解重合

図 3.2 に示したように電解重合用セルの C, D は  
表面積が  $1.0 \times 3.5 \text{ cm}^2$  の白金板で、極板間の距離  
は約 6 cm である。直接的電子移動による重合をおこなう  
ためにはモイマ-のみが還元されて、支持電解質は還元されない  
陰極電位を決定することが必要である。ところが完全非水系で  
ある DME 溶液中では SCE などの参照電極を用いることは  
困難なため、陰極の絶対電位を測定することはできない。  
そこで陰極板近傍に設置した白金線の補助電極 (E)  
と陰極 (C) との間の電位差を測定することにした。補  
助電極 (E) の電位は陰極近傍の溶液の電位にほぼ等  
しいと考えられ、また電位差の測定には  $10 \text{ M}\Omega$  の内部  
抵抗をもつ真空管式電位差計を用いたので溶液の抵抗による  
電圧降下もほぼ無視でき、ここで測定される (E) ~ (C)  
間の電位差は本質的には陰極電位と異なるとしてその  
暫定的な目安となると考えられる。この方法を用いて、電解



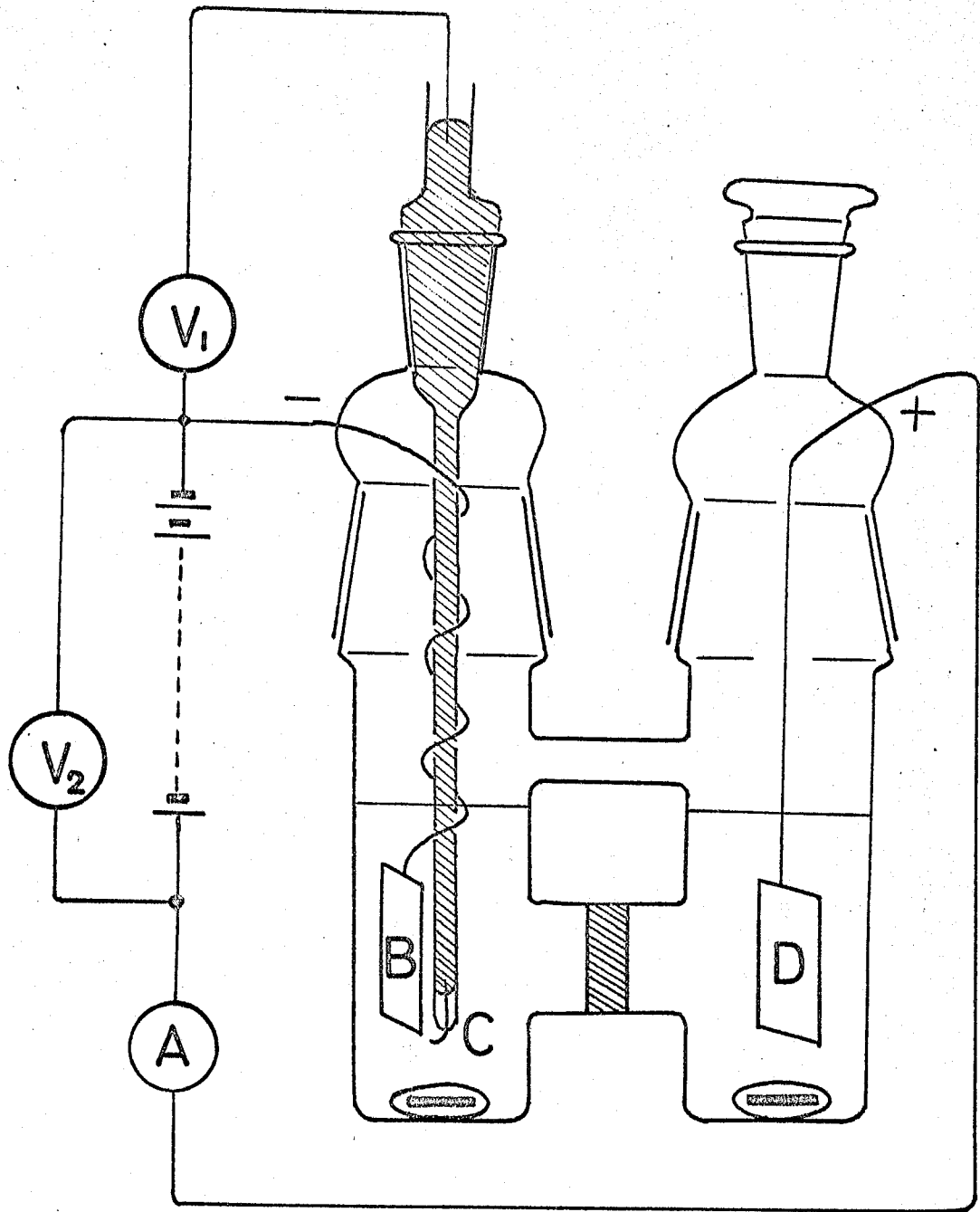


圖 3.2 電解重合用セル；A, 電流計； $V_1, V_2$ , 電圧計；B, 陰極；C, 看視電極；D, 陽極。

セルにモイマーを仕込む前と後に、電流-電位曲線を測定し、結果、 $\alpha$ -ナチルステレンの場合は図3.3のようになった。破線が示したようにモイマーのみが還元され、支持電解質が還元されない電位が決定され、その電位に制御して電解重合をおこなった。

電解後陰極液をナチル-塩酸で処理し、減圧下で溶媒を除いた。低重合体は残渣からエーテル抽出により得られた。

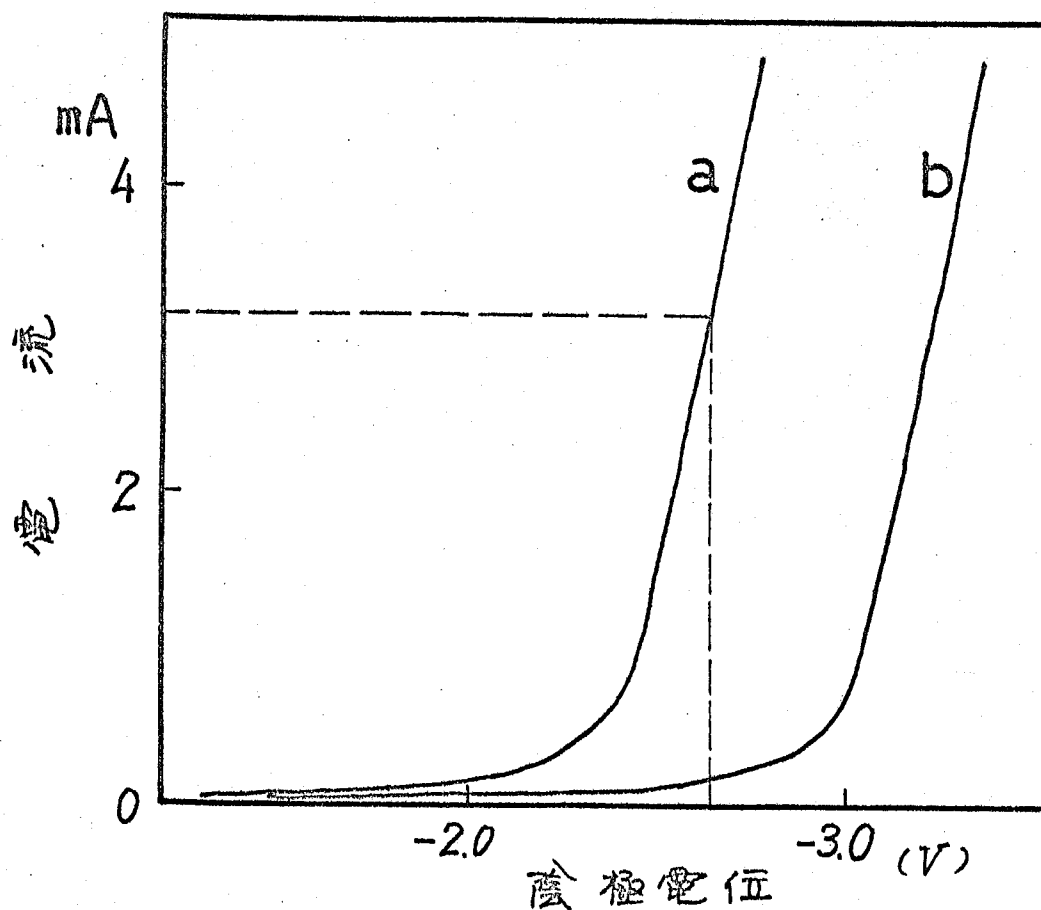


図 3.3  $\alpha$ -メチルstyレン電解液の電流-電位曲線  
 a,  $\alpha$ -メチルstyレンの存在系; b, 存在しない系; 破線で  
 示した電位で電解をおこなった: 溶媒, ニトロベンゼン;  
 支持塩,  $Bu_4NClO_4$ .

### 3. 3 結果と考察

#### 3. 3. 1 ポーログラフィー

電子が直接モノマーへ移動して重合を開始する可能性を検討するために、重合系と同じ条件で各種ビニルモノマーのポーログラムを測定し、その半波電位を求めた。(表3.1, 図3.4) ビニルモノマーの半波電位はすでに笛野らによりジオキサン—水混合溶媒中で測定されているが、系中に水が存在すると電極反応にプロトンが関与するおそれがある。そこで十分脱水した有機溶媒によく溶けて、電気伝導性を与え、しかも還元半波電位がモノマーよりも負である過塩素酸テトラブチルアンモニウムを支持電解質として選んだ。しかしこの過塩素酸イオンの陽極酸化物はTHFを重合させるため、第1章で述べたようにTHFを溶媒として用いることはできない。(過塩素酸イオンの陽極酸化によるTHFの重合については第6章で述べる。) したがって陽極で重合せずアニオン重合溶媒として適当なジメチルエタン(DME)を用いて丹端に還元半波電位を測定することができた。表3.1に示すように笛野らによる

表 3.1 各種ビニルモノマーの半波還元電位

モノマー	$-E_{1/2}^a$ vs. SCE, V	$-E_{1/2}^b$ vs. SCE, V	$L_{\beta}^c$	$\sigma$ 値
アクリロニトリル	2.90	2.01	1.240	0.63
メタクリロニトリル	3.13		1.283	
メチルアクリレート	2.95	1.95	1.428	0.52
メチルメタクリレート	3.07	2.01	1.511	0.35
ブタジエン	3.27	2.60	1.644	
スチレン	3.19	2.35	1.704	0.01
クロロプレン	2.95, 3.41		1.717	
イソプレン	3.43	2.70	1.743	
$\alpha$ -メチルスチレン	3.28	2.39	1.843	-0.16
酢酸ビニル	no wave		2.130	
塩化ビニル	no wave		2.173	
塩化ビニリデン	3.22			

a. ジメトキシエタン中での測定値.

b. 笹野らによる ジオキサン-水混合溶媒中での測定値. (7)

c. アニオン  $\beta$ -炭素上への局在化エネルギー, 単位は  $-eV$ . (8)

図3.4.i)  $\alpha$ -トルステレンの  
還元液; 濃度,  $10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  
ジメチルエタン中; 測定温度,  
 $25^\circ\text{C}$ , 感度  $0.06 \mu\text{A/mm}$



図3.4.ii) スチレンの  
還元液; 濃度,  $10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  
ジメチルエタン中; 測定温度  
 $25^\circ\text{C}$ ; 感度,  $0.06 \mu\text{A/mm}$

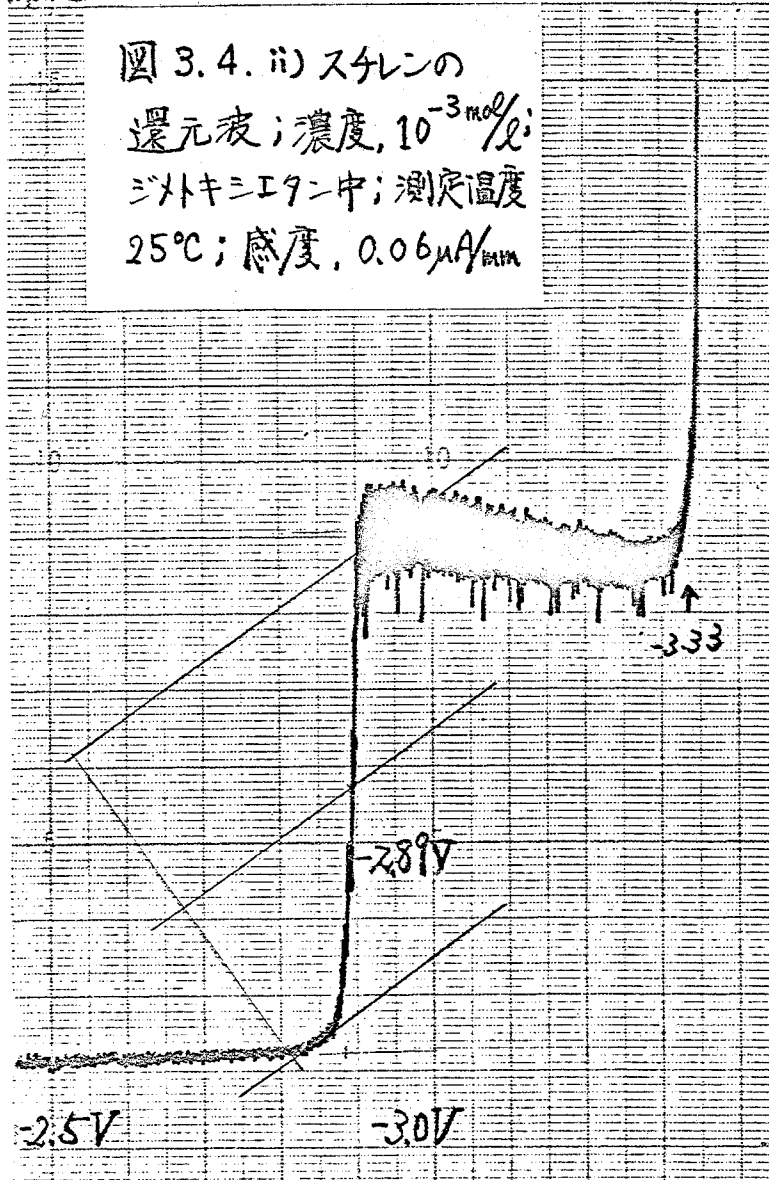


図 3.4. iii) フタジインの還元波;  
 濃度, 不明; シメキエタン中;  
 測定温度, 25°C; 感度 0.04  $\mu\text{A}/\text{mm}$

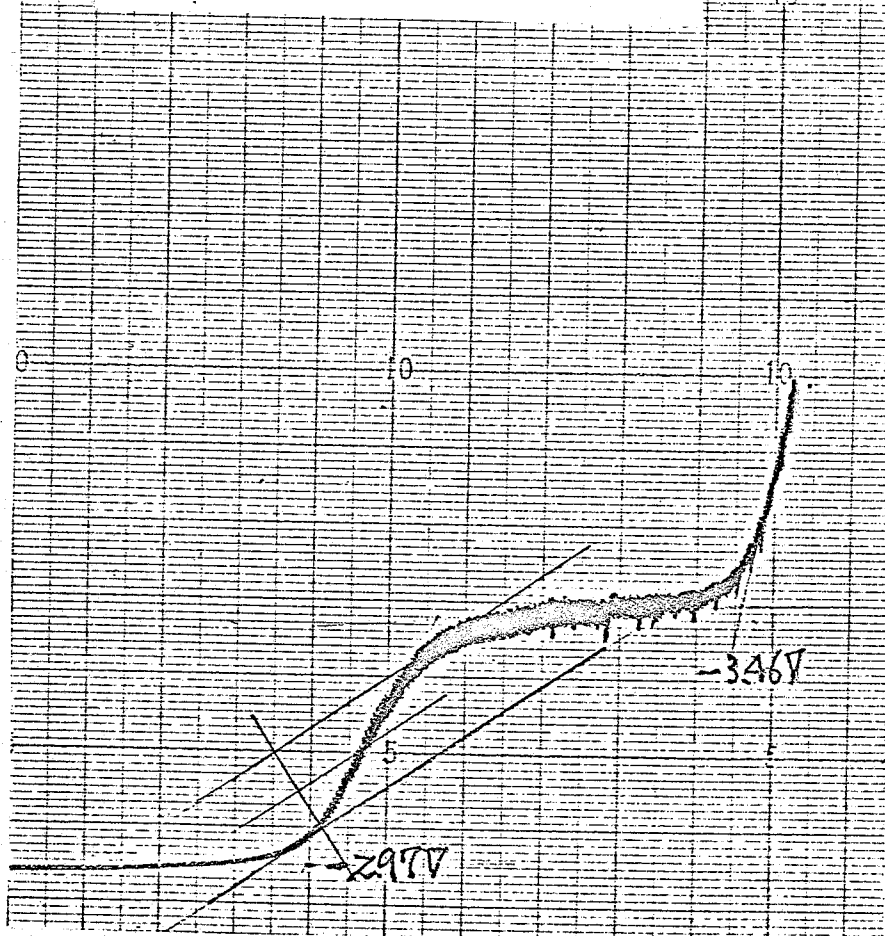


図 3.4. iv) メルメタクリレート  
 の還元波; 濃度,  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  
 シメキエタン中; 測定温度,  
 25°C; 感度 0.02  $\mu\text{A}/\text{mm}$

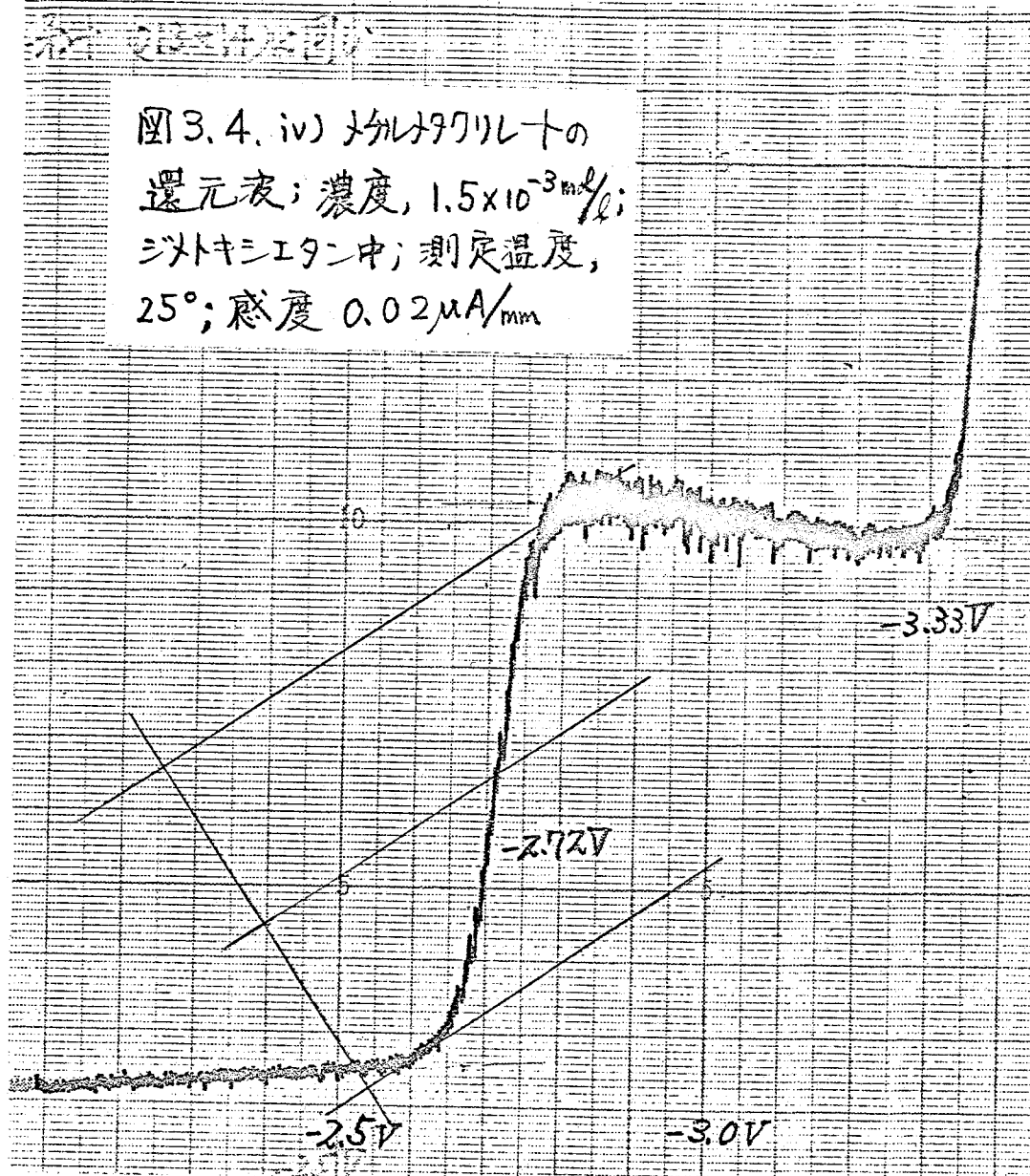


図 3. 4. v) 塩化ビニレンの還元波; 濃度  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  DME 中, 測定温度  $25^\circ\text{C}$  感度,  $0.06 \mu\text{A/mm}$ .

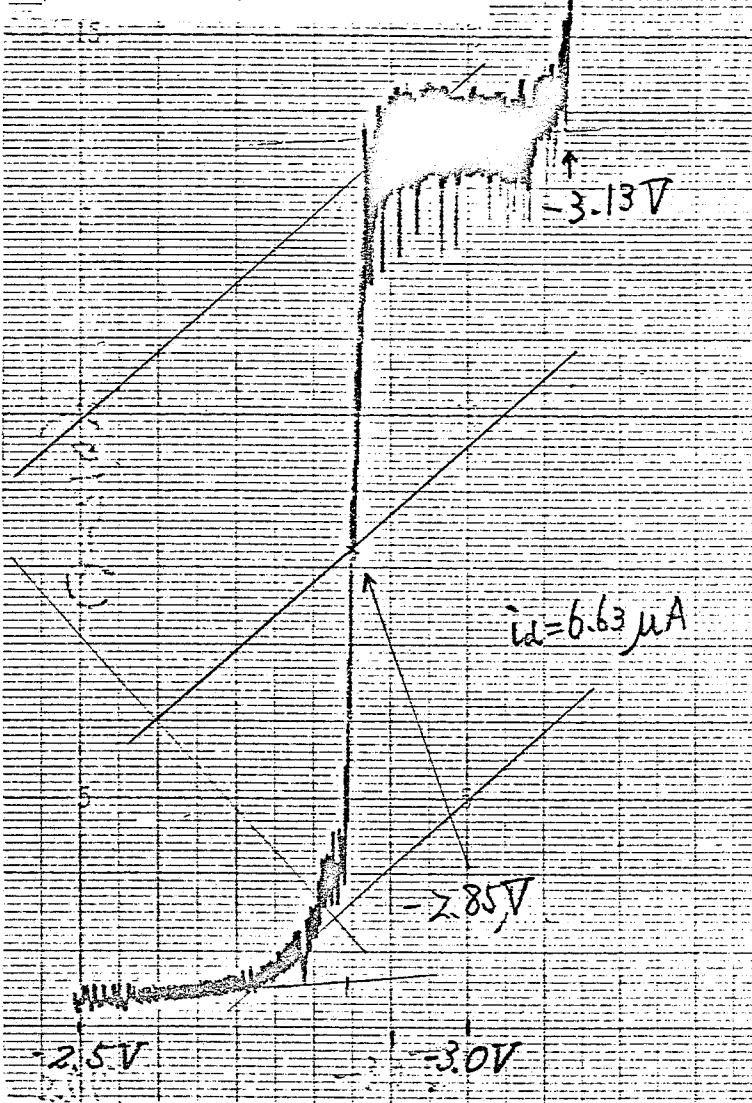


図 3. 4. vi) メチロクロニトリルの還元波; 濃度,  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ; ジメチルエタン中, 測定温度  $25^\circ\text{C}$ ; 感度,  $0.02 \mu\text{A/mm}$  水銀柱高さ,  $70 \text{ cm}$

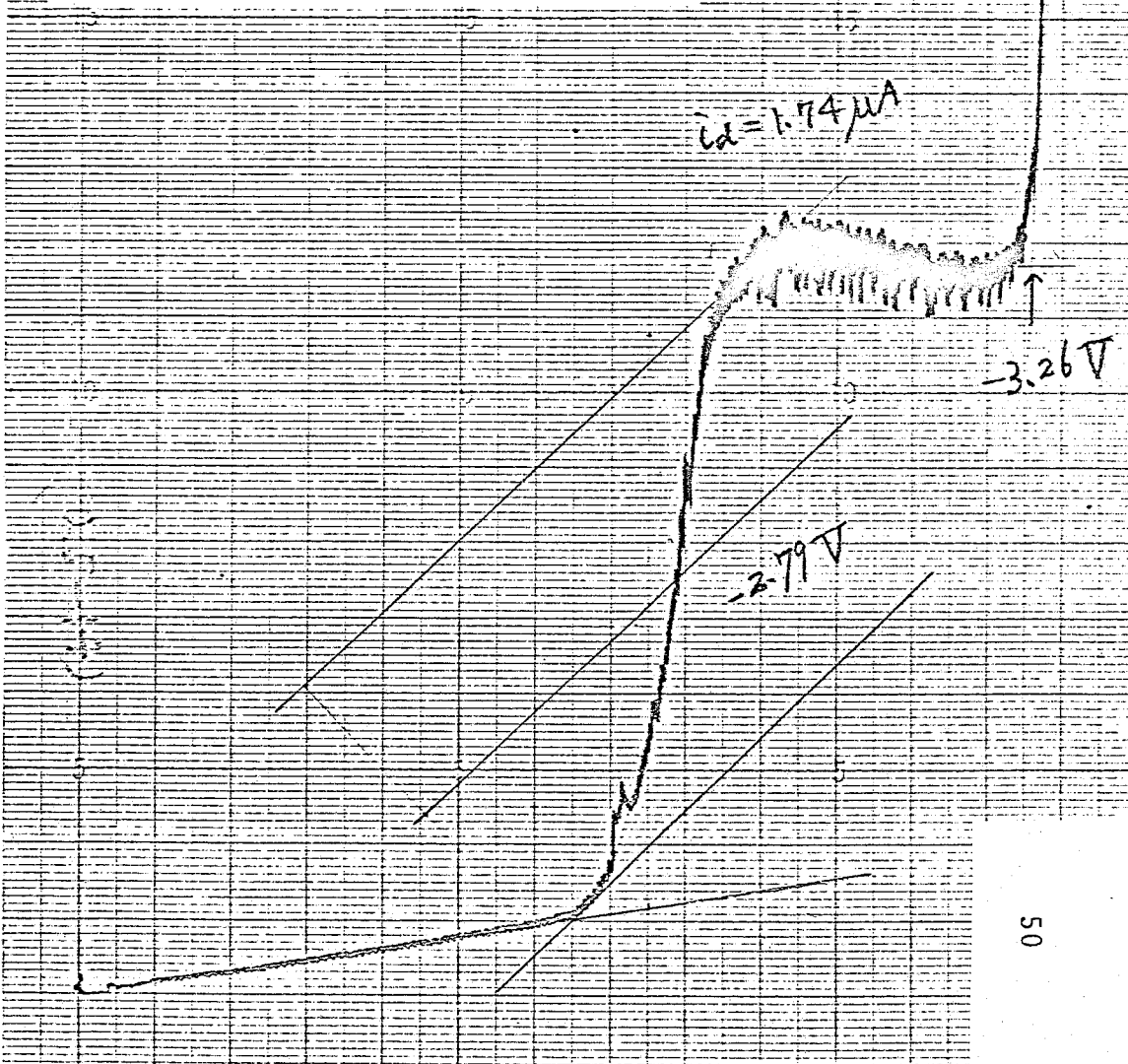
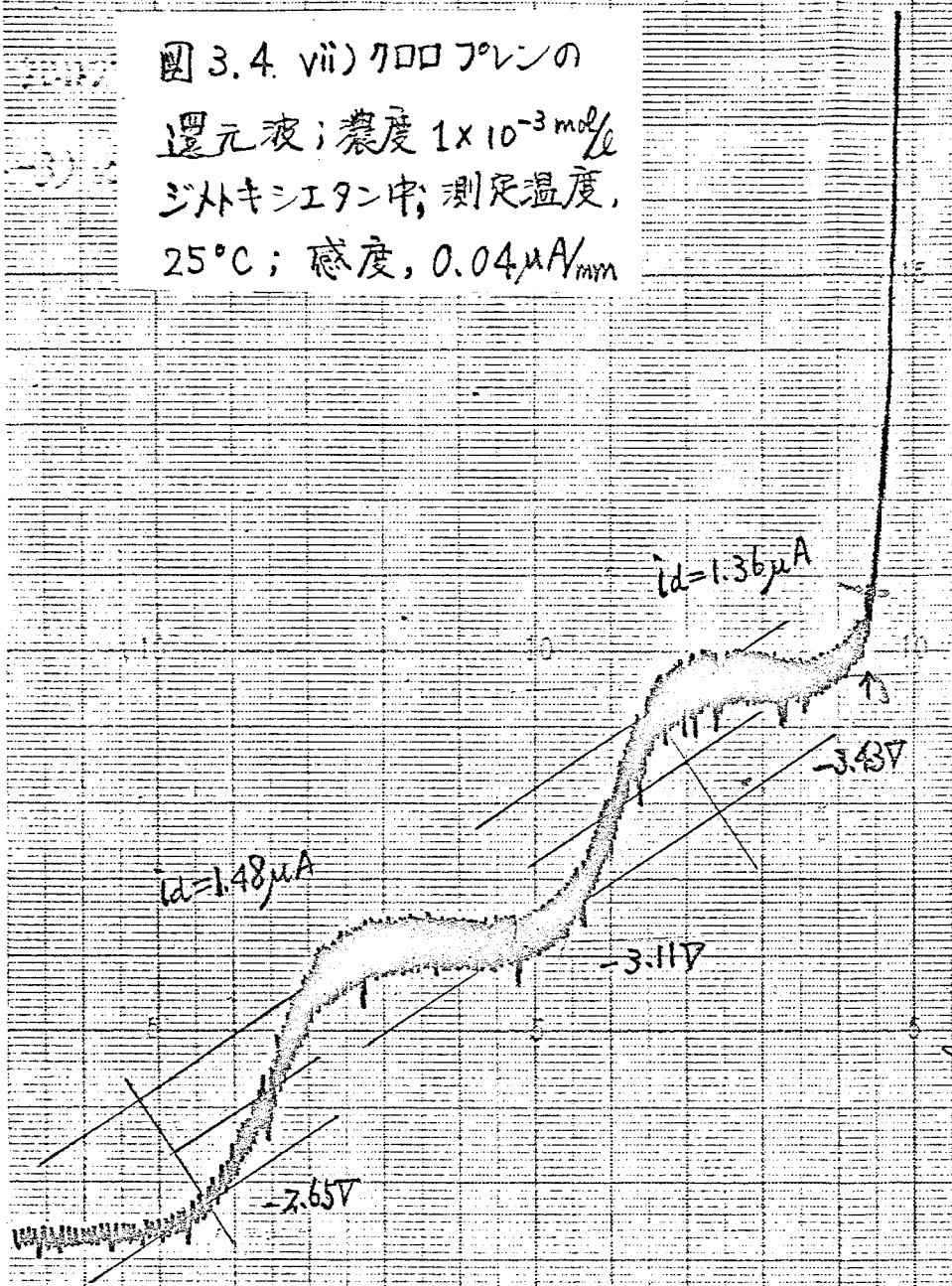
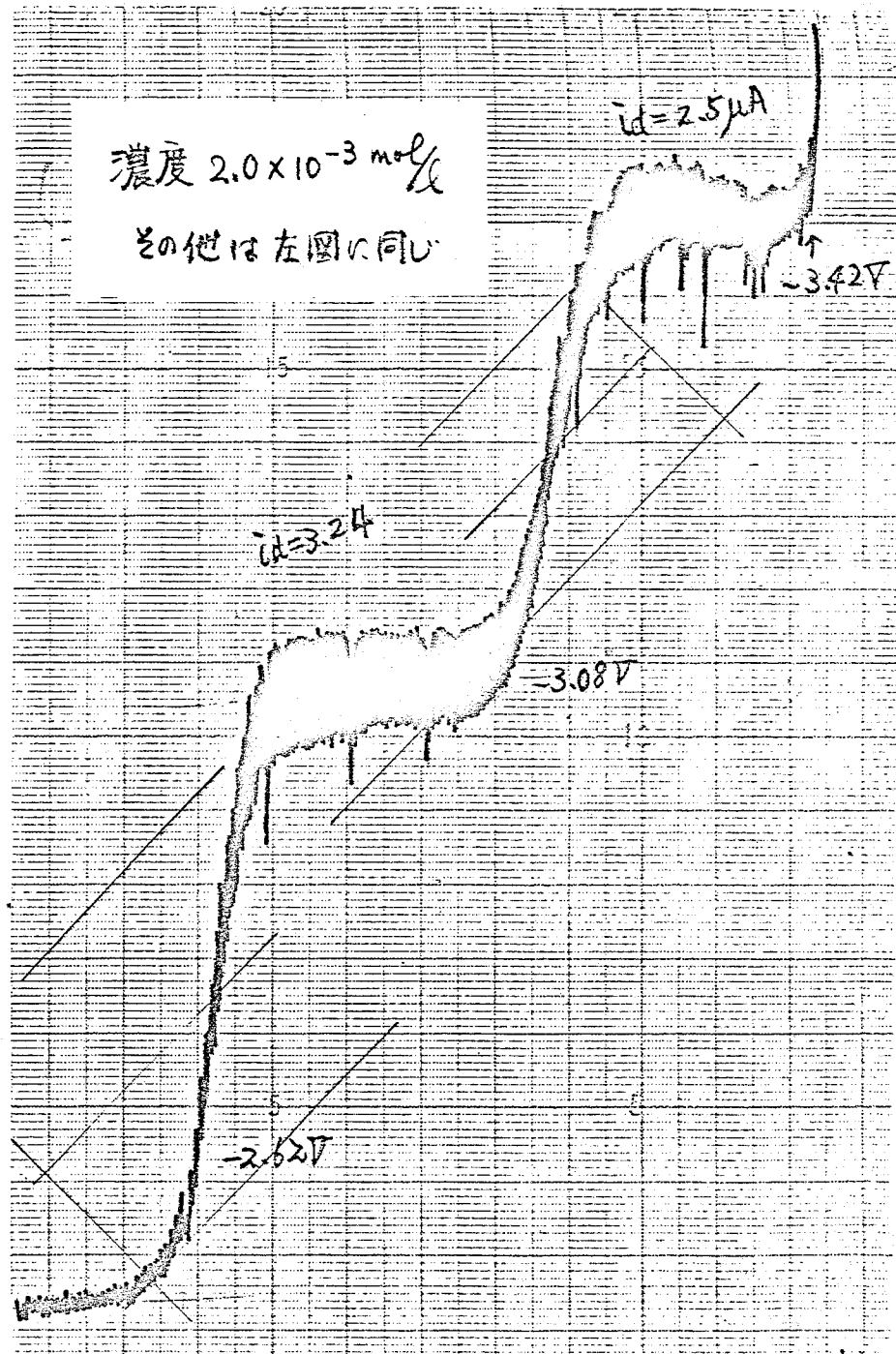




図 3.4. vii) クロロホルムの  
 還元液; 濃度  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$   
 ジメチルエタン中; 測定温度,  
 $25^\circ\text{C}$ ; 感度,  $0.04 \mu\text{A/mm}$



濃度  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$   
 その他は左図に同じ



測定された値に比べ  $0.1 \sim 1.0$  V 負の半波電位が得られる。アニオン重合性の目安とされている  $\beta$ -炭素上への局在化エネルギーと還元半波電位との間には相関々係が見られる (図 3.5)。すなわちアニオン重合性の高いモномерは局在化エネルギーが小さく、還元電位もより正であり、容易に電解還元されることを示している。またハットの  $\sigma$  値との間にも直線関係が得られる (図 3.6)。アニオン重合の開始および生長反応における活性化エネルギーがモномерの還元電位に対応し、速度定数のエントロピー項は一定であると見なし得るならば

$$\ln (k_1/k_2) = (E_2 - E_1)/RT \quad (3.1)$$

一方ハットの経験則より

$$\log (k_1/k_2) = \rho \cdot \sigma \quad (3.2)$$

故に

$$E_2 - E_1 = (2.3) RT \rho \cdot \sigma$$

$$E_1 = - (2.3) RT \rho \cdot \sigma + E_2 \quad (3.3)$$

一般に求電子試薬の反応に対しては  $\rho$  は正の値をとるが式 3.3 に示されるような負の傾きをもつ直線関係が還元電位と  $\sigma$  値との間に成立することが示される。

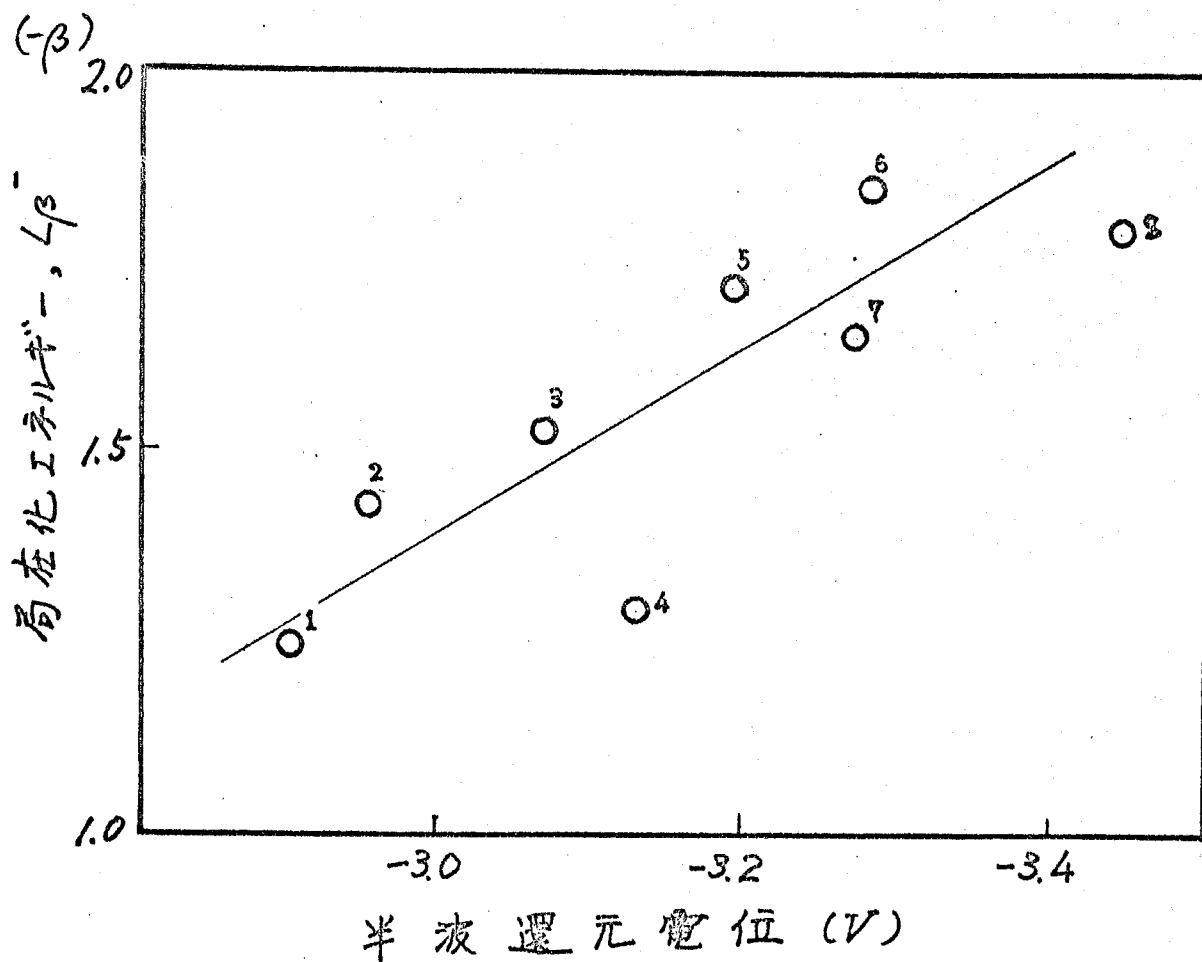


図 3.5 各種ビニルモノマーの還元電位と局在化エネルギー,  $L_p^-$ , の関係; 1, アクリロトリル; 2, メチルアクリレート; 3, メチルメタクリレート; 4, メタクリロトリル; 5, スチレン; 6,  $\alpha$ -メチルスチレン; 7, ブタジエン; 8, イソプレン.

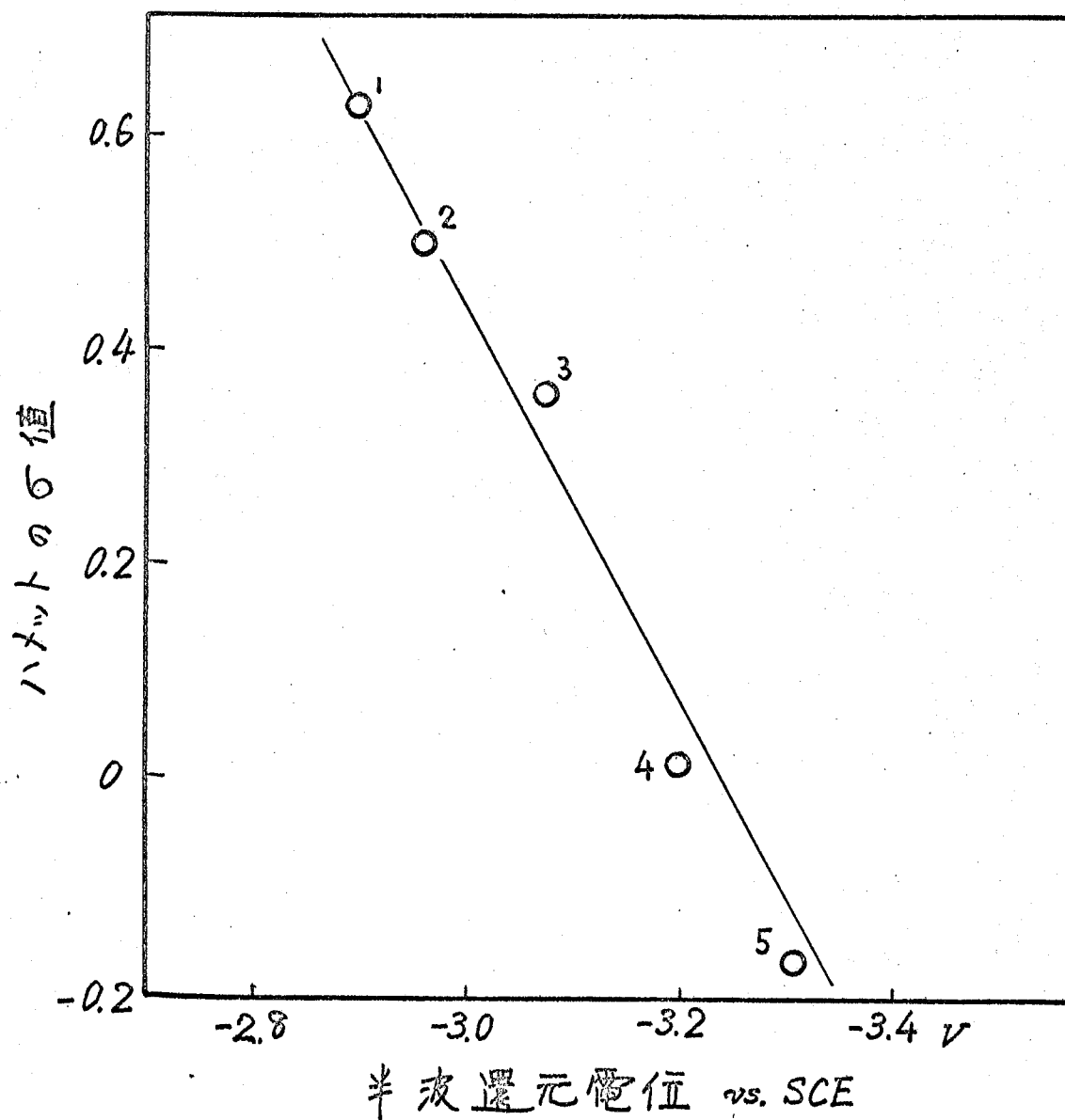


図 3.6 各種ビニルモノマーの還元電位とハットの $\sigma$ 値の関係；1, アクリロニトリル；2, メチルアクリレート；3, メチルメタクリレート；4, スチレン；5,  $\alpha$ -メチルスチレン。

今までにモノマーのアニオン重合性の尺度として  $L_p$  や  $e$  値、ハットの  $\sigma$  値などが用いられてきたが、半波還元電位もこれらのパラメーターと相関々係があり、アニオン重合性の尺度として考えることができる。半波電位が得られたモノマーはすべて共役系のモノマーであり、非共役系の酢酸ビニルと塩化ビニルの還元表は観察できなかった。例外的に塩化ビニリデンの還元表が得られたが、これは  $Q-e$  地図において塩化ビニリデンは共役系に近いこと<sup>9)</sup>、およびそのアニオン重合に関する報告もあること<sup>10)</sup> などと比較して興味深い。実際に塩化ビニリデンの電解重合で痕跡量ではあるがポリマーが得られた。

アクリロニトリル、アクリル酸メチル、スチレンおよびブタジエンの半波電位は対応するメチル置換体、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレンおよびイソプレンの半波電位よりもそれぞれ約  $0.1 \sim 0.2$  V 正である。半波電位と置換基の電子親和力とが対応することが知られているが、これはメチル基の I-効果と対応している。

### 3. 3. 2 電子の直接移動による電解重合

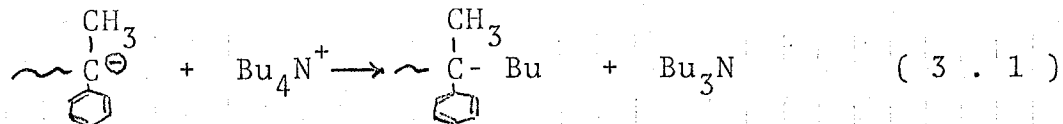
半波電位の測定により各種モномерについて電子の直接移動による重合の可能性が示唆された。しかし生成するカルバニオンと水銀との反応が予想されたため、電極を白金に変えて電解をおこなった。

このためポラログラフの結果はモномерへの電子移動の直接的証拠とはなり難いが還元波を示したモномерの電解還元により実際にポリマーが得られ、電流-電位曲線測定の結果からモномерへの電子の直接移動が示唆された。これまでアクリロトリル、メタクリロニトリル以外のモномерについてはアモニウムイオンを対カチオンとするアニオン重合は知られていなかったが<sup>11)</sup>この電解重合によって開始されたアニオン重合の対カチオンは全てアモニウムイオンと考えられる。

#### i) $\alpha$ -メチルスチレンとスチレンの電解重合

$\alpha$ -メチルスチレンの電解中、陰極付近にカルバニオンと考えられる赤色の析出物が見られるが、陰極へ溶け出すとともに脱色した。長時間電解後、陰極液をかきまぜると淡赤色を呈したが時間の経過とともに再び脱色した。淡赤色の陰極液をそのままあるいは $-78^{\circ}\text{C}$ に1時間冷却後、メタノールで処理するといずれの場合にも分子量400~1,000の低重合体が低収率で得られた。NaAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を支持電解質とした場合

と異なり、リビングポリマーが得られなからのは、対カチオンであるテトラブチルアンモニウムイオンとカルバニオンの反応によるブチルカチオン引きぬき反応(式3.1)とプロトン引きぬき反応(式3.2)が考えられる。



いずれの場合もトリブチルアミンが副生するが、実際にガスクロマトグラフィーにより陰極液からトリブチルアミンを検出した。さらに陰極液をβ-ソルシル酸で処理すると白色の沈殿となつて析出し、その融点(測定値 122°C, 文献値 121°C)と元素分析(実験値 N: 4.04%, C: 67.88%, H: 9.82% 計算値 N: 4.13%, C: 67.26%, H: 9.75%)とからこの白沈はトリブチルアミンの塩であることを確認した。次にこの停止反応が(3.1)と(3.2)のいずれの反応によるものかを以下のような実験により明らかにした。まず金属ナトリウムによりα-メチルステンのリビングポリマーを作り、これと過塩素酸テトラブチルアンモ

ニウムとを反応させると、リビングポリマーの赤色は消えてしまうが、こうして得られたポリマーを(I)とし、同じリビングポリマーをヨ-化ブチルで停止して得られるポリマーを(II)、電解重合により得られたポリマーを(III)とした。これらのポリマーの赤外吸収スペクトルは図3.7のようになる。ヨ-化ブチルで停止したポリマー(II)は末端にブチル基を持つため  $738\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu$ -ブチル基による吸収が見られるが(I)と(III)のスペクトルにはこの吸収が見られない。またNMR測定によっても(II)にはブチル基によるシグナルが見られるが(I)と(III)には見られなかった。以上のことから  $\alpha$ -メチルスタレンの電解重合における停止反応は式3.2によるプロトンひき抜き反応であると考えられる。スタレンについても、 $\alpha$ -メチルスタレンの場合と同様に電解を始めると陰極付近に赤色の析出物が見られるが、陰極液と反応してすぐに脱色した。メタノールで陰極液を処理すると白色のポリマーが10~20%の収率で得られたが、再現性は非常に悪かった。陰極液からトリブチルアミンが検出されたこと、ポリマーの赤外吸収スペクトルとNMRの測定からポリマー



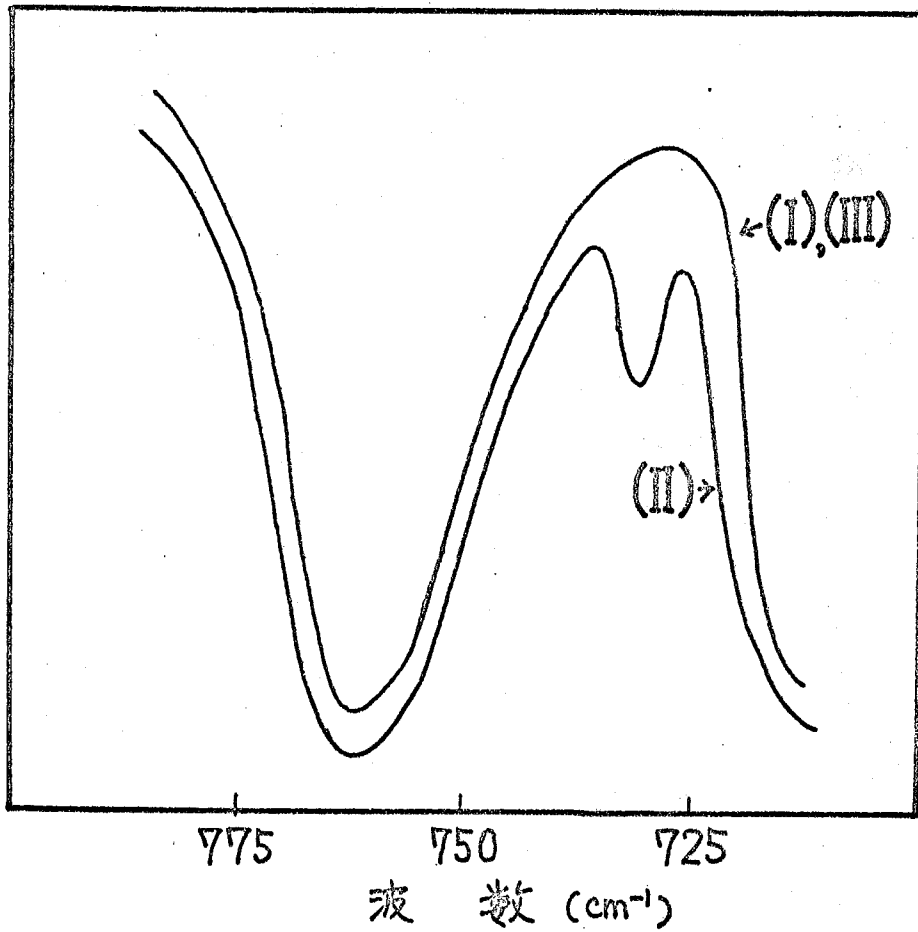


図 3.7 ポリ $\alpha$ -メチルスチレンの赤外吸収スペクトル; (I),  $\text{Bu}_4\text{N Ce O}_4$  で停止したもの; (II)  $\text{Bu I}$  で停止したもの; (III) 電解重合で得られたもの.

中にブチル基がないと考えられ、式3.2のプロトン引きぬきによる停止反応がおこなっていると推定される。

## ii) ブタジエン, イソプレン および クロロプレンの電解重合

ブタジエン, イソプレン および クロロプレンの電解重合の結果を表3.2に示す。ブタジエンとイソプレンの電解重合の場合、陰極液からそれぞれの低重合体とトリブチルアミンがとり出されながら、これらの結果は $\alpha$ -メチルスタレンおよびスタレンの電解重合の結果とよく似ており、陰極側におけるアニオン生長反応と対イオンによる停止反応がおこなっていることを示唆している。得られるポリブタジエンのNMRにはペンチル基によると考えられる8.7 および 9.0 ppmのシグナルと二重結合についているメチル基によると考えられる8.4 ppmのシグナルが観測され、停止反応においてはブチルカチオンの引き抜き反応とプロトン引き抜き反応の両方がおこなっていると考えられる。

クロロプレンの電解重合では塩化ビニリデンの場合と同様に低重合体が陰極側から得られながらトリブチルアミンは検出されなかった。これは生長反応の末端がカルバニ

表3.2 ブタジエン, イソプレン, およびクロロプレンの電解重合<sup>a</sup>

実験番号	モノマー <sup>b</sup>	通電量 <sup>c</sup> ファラデー $\times 10^3$	ポリマー 収率 , %
52	ブタジエン	0.67	0.4
55	ブタジエン	2.2	1.5
69	ブタジエン	4.5	4.3
57	イソプレン	2.2	36
70	イソプレン	4.9	26
54	クロロプレン	2.2	trace
82	クロロプレン	5.4	trace
99	クロロプレン	4.5	3.0

a. 溶媒, シクロヘキサン, 60 ml; 支持電解質,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ , 2.0 g; 電解温度,  $30^\circ\text{C}$ .

b. 各モノマー 50 mmole を使用.

c. 電流の強さ, 3 mA.

オンではないことを意味している。またポリクロロレンの赤外吸収スペクトルからはその微細構造がほとんど1,4トランスであることがわかり、これはラジカル開始剤によって得られるポリクロロレンの微細構造と同じである。<sup>12)</sup> また塩化ビニレンのアニオン触媒による重合も報告されているが<sup>10)</sup> 実際にはアニオン生長反応がおこなわれているという明確な証拠はない。それ故これらのモノマーの電解重合においてはアニオン生長反応よりむしろラジカル生長反応がおこなわれていると考えられる。

### iii) アクリロニトリルの電解重合

アクリロニトリルの電解液に電流を流し始めると、陰極板から橙赤色の析出物が陰極液中へ溶け出し、やがて陰極液全体が橙赤色を呈するようになる。電解後メチルで電解液を処理すると陰極液から赤橙色のポリマーが得られ、陽極液からはポリマー状のものは得られなから。重合の結果を表3.3に示す。陰極液からトリブチルアミンが検出され、ポリマーの赤外吸収スペクトルには  $740\text{cm}^{-1}$  に  $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$  による吸収が見られる。これは式3.1によるブチルカチオン引き抜き反応がおこなわれていることを示している。一方式3.2

表 3.3 アクリロニトリルの電解重合<sup>a</sup>

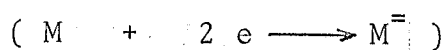
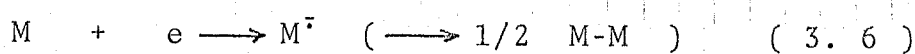
実験番号	モノマー量, m mol	電流, mA	通電量, ファラデー $\times 10^4$	ポリマーの収率 %	重合度	$k_p/k_t$ <sup>b</sup>
63	25	3	10.1	72	34	38
64	25	3	6.7	62	26	43
65	25	3	4.5	44	24	39
66	25	3	2.2	28	13	43
67	50	3	4.5	48	25	43
68	25	9	4.5	53	33	50

a. 溶媒, シトキシエタン 60 ml; 支持電解質,  $Bu_4NClO_4$  2.0 g; 電解温度, 30°C.

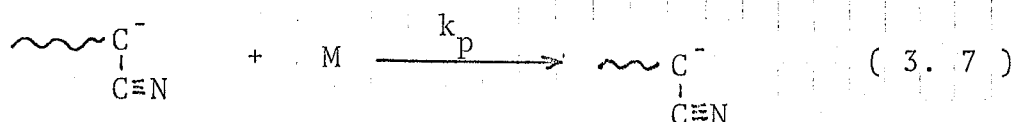
b. 式 3.16 より求めた値.

によるプロトン引き抜き反応も同時におこっている可能性もある。  
 またアニオン触媒によるアクリロニリルの重合の結果から類推して  
 モノマーへの移動反応がかなりおこっているものと考えられる。  
 さらに第3の停止反応として式3.11のような環化反応による自  
 己停止反応も考えられる。以上のことからアクリロニリルの電解  
 アニオン重合の機構を次のように推定し、

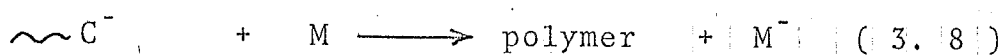
電解開始反応



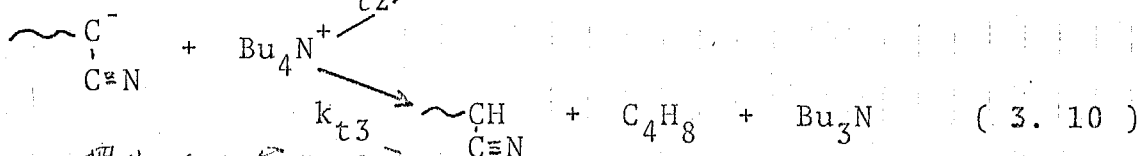
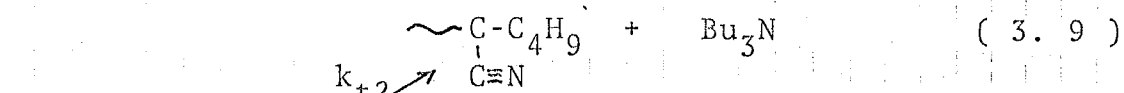
アニオン生長反応



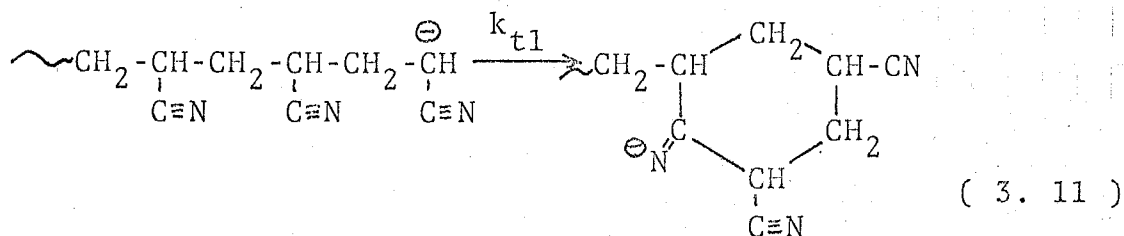
モノマーへの移動反応



テトラブチルアンモニウムイオンによる停止反応



環化自己停止反応



ここで

$$k_t = k_{t1} + (k_{t2} + k_{t3}) [\text{Bu}_4\text{NClO}_4]$$

とすると、みかけの活性末端生成速度は次式で与えられる。

$$d[\text{P}^-] / dt = [\text{I}] - k_t [\text{P}^-] \quad (3.12)$$

ただし、 $[\text{I}]$  は電流の強さを、アラデン/l. sec の単位とする。

式3.12を積分して

$$[\text{P}^-] = ([\text{I}] / k_t) (1 - e^{-k_t \cdot t}) \quad (3.13)$$

重合反応速度がモナ-、活性末端濃度にそれぞれ1次であると

すると

$$-d[\text{M}] / dt = k_p [\text{P}^-] [\text{M}] \quad (3.14)$$

3.13 と 3.14 とから

$$[\text{M}] / [\text{M}]_0 = \exp \left\{ -k_p [\text{I}] / k_t \left( t - 1/k_t + e^{-k_t t} / k_t \right) \right\} \quad (3.15)$$

$t \cdot k_t \gg 1$ , より 2, 3項を省略して

$$[\text{M}] / [\text{M}]_0 = \exp \left( - (k_p / k_t) [\text{I}] t \right) \quad (3.16)$$

式3.13はアニオン活性種の濃度について定常状態仮定をおいて導いたものと同じである。式3.16から計算される  $k_p/k_t$  の値は表3.3に示すようにほぼ一定であり上に述べた反応機構が納得のゆくものであることを示している。DMF中での

ブチリチウムによるアクリロニトリルの重合では  $k_p/k_t$  は約350<sup>13)</sup>と測定されているが、これと比べて電解重合の場合、小さい値が得られるのは自己停止反応(3.11)以外にアンモニウムイオンによる停止反応(3.9a)(3.9b)がおこっているためと考えられる。

#### iv) メタクリロニトリルの電解重合

メタクリロニトリルの電解を始めると、赤色の析出物が陰極板上から陰極液中へ溶け出し、しだいに陰極液全体が赤色を呈するようになる。電解液をメタノールで処理すると陰極側からのみポリマーが得られ、DMF-メタノールで再沈殿により精製し、収量と粘度を測定した。結果を表3.4に示す。陰極液からトリブチルアミンが検出され、ポリマーの赤外吸収スペクトルからは、ブチル基の存在は認められなかった。またメタクリロニトリルには $\alpha$ -水素がないことからモノマーへの移動反応は起り難いと考えられ、実際に図3.8からわかるようにポリマーの分子量はモノマー濃度に比例し、モノマーへの移動反応が無視できることを示している。したがってメタクリロニトリルの電解重合の機構はアクリロニトリルの場合の式3.8と3.9を除いたものと推定される。停止反応が



表 3. 4 メタクリロニトリルの電解重合<sup>a</sup>

実験番号	モノマー量 m mol	電流 mA	通電量 時間 $\times 10^4$	ポリマーの収率 %	重合度	$k_p/k_t$ <sup>b</sup>
87	25	3	10	33	22	12
86	25	3	6.7	25	34	13
88	25	3	4.5	17	34	13
89	25	3	2.2	11	34	15
72	25	2	4.5	16	33	12
90	25	6	4.5	18	44	13
91	25	9	4.5	18	35	14
92	50	6	4.5	18	92	13
93	75	6	4.5	18	136	13
95 <sup>c</sup>	50	6	4.5	24	148	18
97 <sup>c</sup>	50	6	4.5	12	110	8
96 <sup>c</sup>	50	6	4.5	9.5	99	7

a. 溶媒, ジオキシタン 60 ml; 支持電解質,  $Bu_4NClO_4$  2.0 g; 電解温度, 30°C.

b. 式 3. 16 より求めた値.

c. 実験番号 95, 97, 96 の支持電解質,  $Bu_4NClO_4$ , の使用量はそれぞれ 1.0, 4.0, 6.0 g.

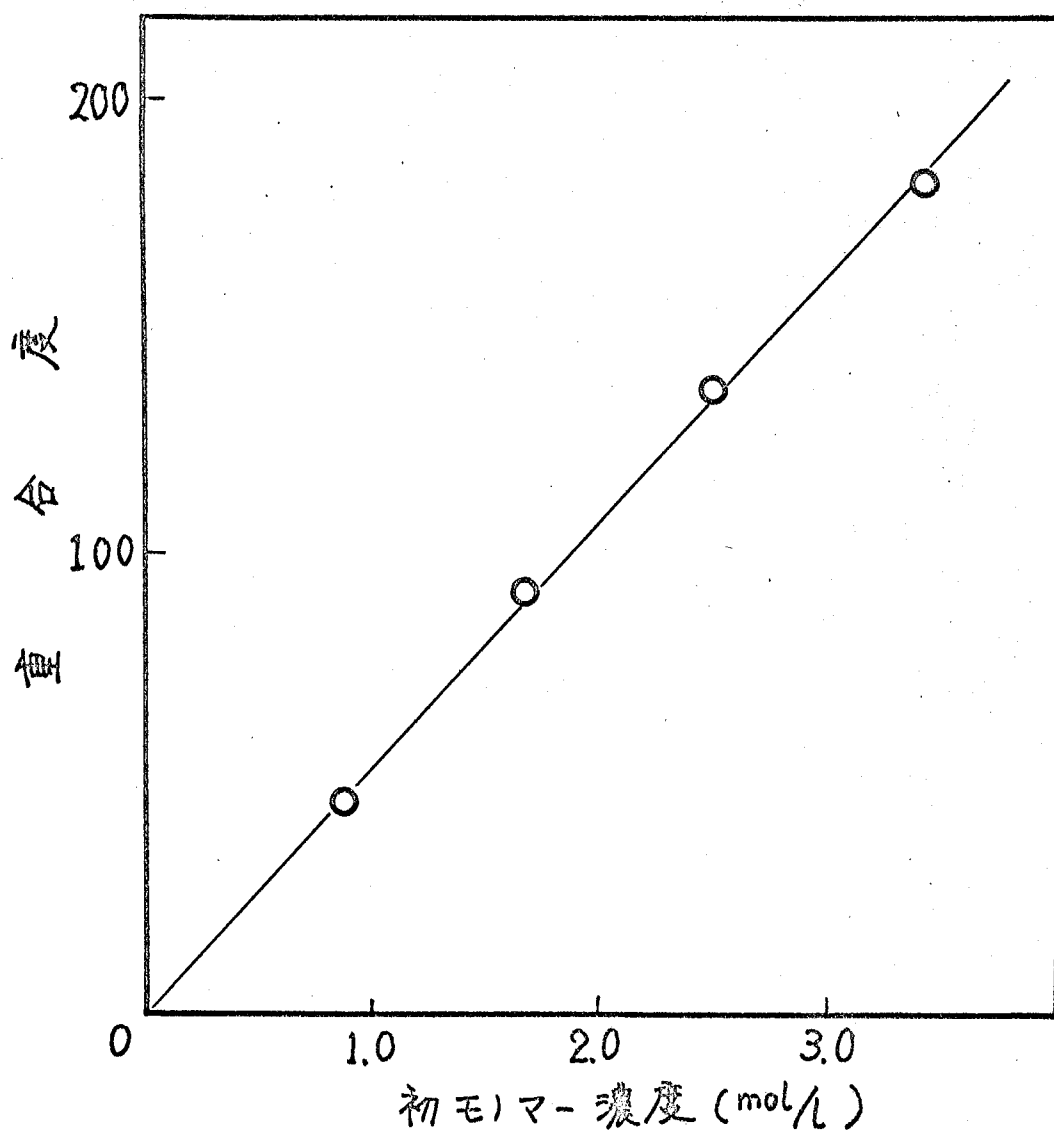


図 3.8 メタクリロニトリルの電解重合におけるモノマー濃度と  
ポリマーの重合度の関係；(表 3.4 参照)。

十分速いとすると、アクリロニトリルの場合と同様に式 3.16 が成立し、これから計算した  $k_p/k_t$  は表 3.4 に示すようにほぼ一定値を与える。また支持電解質の濃度を変えると  $k_t$  の中に  $[Bu_4NClO_4]$  の項が入っていることから、その濃度が增大するとともに、 $k_p/k_t$  の値が減少し、対カチオンによる停止反応を示唆している。最後に、陰極電位とポリマーの収量の関係について検討した。図 3.9 に示すように (072), (088), (090) および (091) の一連の実験において、特に後の二つの場合は通電量の半分以上が支持電解質の還元消費されるものと考えられたが、実際にはたとえ陰極電位が支持電解質を還元する程度になっても通電量さえ同じであればポリマーの収量は変わらない。生成ポリマーに対する電流効率を計算する際、電流値として図 3.9 において a-b を値として用いると表 3.5 に示すように電流効率が著しく変化することがわかる。一方全電流値を用いて計算するといずれの場合もほぼ同一の電流効率を得られた。この程度の陰極電位の違いは電流効率に大きく影響しないとすると、b の  $i-V$  曲線はメタクリロニトリルの添加によりさらに負の側へ移動するものと考えられる。有機電解反応には

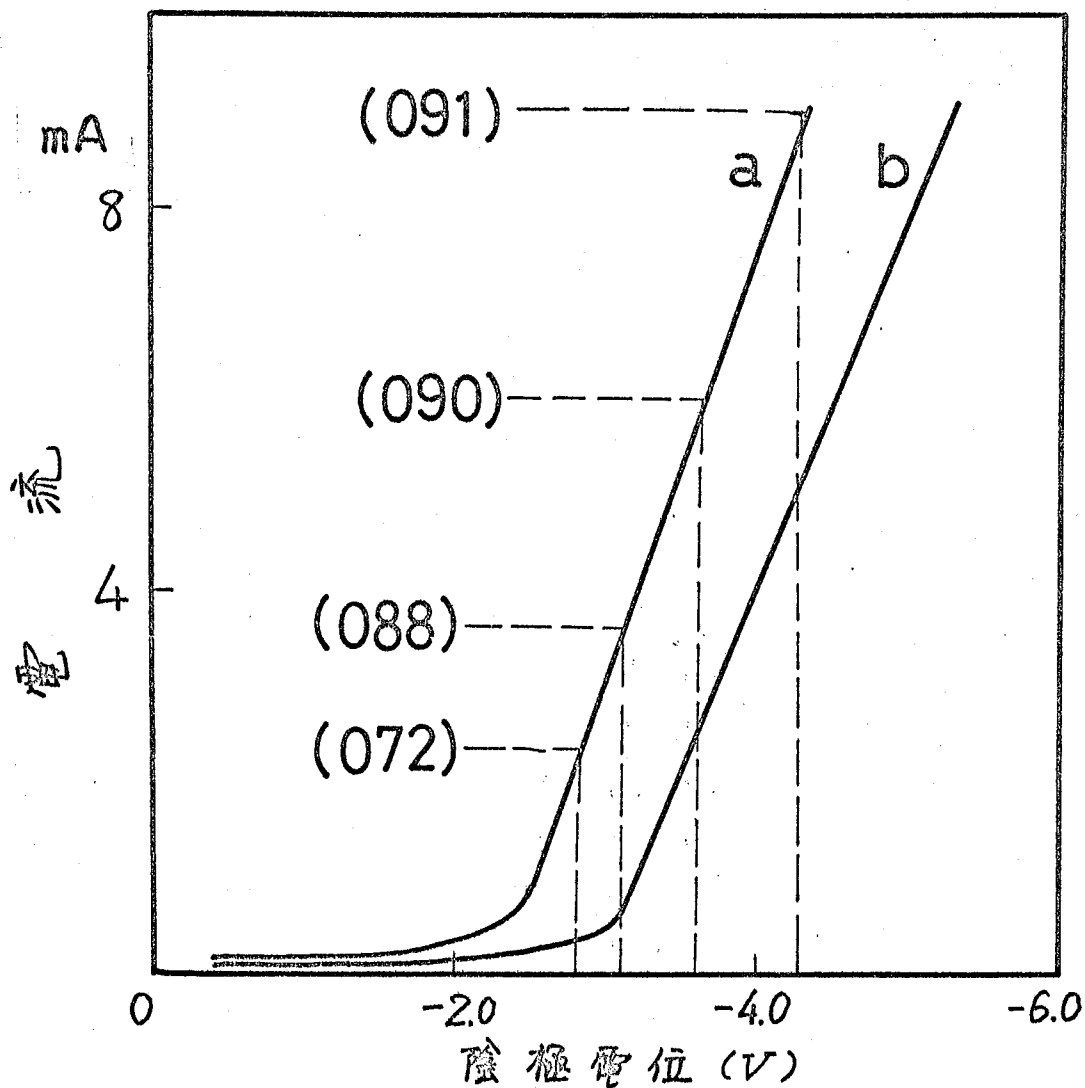


図 3.9 メタクリロニトリル電解液の電流-電位曲線；  
 a, メタクリロニトリルの存在する系；b, 存在しない，すなわち  
 支持塩のみの系；溶媒，ジメチルエタン；( )は実験番号  
 (表3.4を参照)。

より正の酸化電位をもつ被酸化物の方がより負の酸化電位を示す化合物よりも優先的に電解酸化される場合もあるという報告があり、この場合、吸着により選択的電解酸化がおると説明されている<sup>(4)</sup>。この考え方をすれば陰極表面でモイマーの電極反応がおこる電位、あるいはもっと正の電位ですぐに選択的にモイマーが電極表面に吸着され、支持電解質の還元電位以上に陰極電位が負になっても支持電解質は吸着しているモイマー層に遮られて電極表面に到達できず、モイマーのみが選択的に還元されると解釈される。

表 3.5 マククリロニリルの電解重合における電流効率

実験番号	電流効率	
	全通電量に対する 効率, %	図3.9より a-b を電流値 として計算した効率, %
86	28	28
88	28	28
72	27	27
90	23	51
91	28	74
92	22	49
93	22	49

### 3. 4 まとめ

本章では溶媒にジメチルホルムアミド、支持電解質に過塩素酸テトラブチルアンモニウムを用いて種々のビニルモノマーの還元電位を測定した結果、ハルトの $\sigma$ 値や $\beta$ 炭素上への局在化エネルギーなど、モノマーの反応性パラメーターと相関関係が見られ、モノマーの還元電位をアニオン重合性の尺度と見なすことができた。

還元電位を測定した場合と同じ系で陰極電位を規制しながら電解をおこない、陰極からの直接的電子移動による電解アニオン重合を種々のビニルモノマーについて実現できた。支持電解質として用いた四級アンモニウム塩と生長末端のカルバニオンとが容易に反応するため、第2章で述べたようなリビングポリマーの生成は見られなかったが、アクリロニトリル、メタクリロニトリルについては、電流の強さを開始反応速度とみなして重合速度について動力学的考察をおこなうことができた。

## 文 献

- 1) N. Yamazaki, I. Tanaka, and S. Nakahama, J. Macromol. Sci.-Chem., A2, 1121 (1968).
- 2) B. L. Funt, D. Richardson, and S. N. Bhadani, Can. J. Chem., 44, 711 (1966).
- 3) N. Yamazaki, S. Nakahama, and S. Kambara, J. Polymer Sci., B3, 57 (1965).  
B. L. Funt, S. N. Bhadani, and D. Richardson, J. Polymer Sci., A-1, 4, 2871 (1966).
- 4) B. L. Funt and S. N. Bhadani, J. Polymer Sci., C23, (1) 1 (1968).
- 5) B. L. Funt and F. D. Williams, J. Polymer Sci., A 2, 865 (1964).
- 6) D. Laurin and G. Parravano, J. Polymer Sci., B4, 797 (1966).
- 7) T. Fueno, K. Asada, K. Morokuma, and J. Furukawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1003 (1959).
- 8) T. Fueno, K. Asada, and J. Furukawa, J. Polymer Sci., 40, 499 (1959).
- 9) N. Kawabata, T. Tsuruta, and J. Furukawa, Makromol. Chem., 51, 70 (1962).
- 10) A. Konishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 395 (1962).
- 11) A. Zilkha, B. A. Feit, and M. Frankel, J. Polymer Sci., 49, 231 (1961).
- 12) H. L. Jackson and K. L. Seligmon, USP 3,004,012 (1961).

- 13) A. Ottolenghi and A. Zilkha, J. Polymer Sci., A1, 687 (1963).
- 14) N. Sato, K. Sugino, and T. Sekine, Electrochem. Technol. 1, 112 (1963).



## 第4章 カルバニオンの反応性と酸化電位<sup>1)</sup>

### 4.1 はじめに

第3章においてモノマーの還元電位とアニオン重合におけるモノマーの反応性との関連について考察したが、生長段階におけるモノマーの相手の反応種である生長末端のカルバニオンについても同様の関連性が考えられよう。すなわちもしカルバニオンの酸化電位を測定することができれば、その酸化電位はモノマーに対するカルバニオンの反応性を表わす一つの尺度として採用できるであろう。

今までにもカルバニオンの反応性については反応速度定数や平衡定数から議論されてきた。Szwarcらは stopped flow 法を開発し、種々のポリマーアニオンへのスチレンの付加反応速度定数を測定している。(表4.1)<sup>2)</sup> これから見ても明らかなようにカルバニオンは一般に反応性に富んでいるが、それらの間には相対的にかなり大きな差違が認められる。McEwenらは次のような平衡反応を考え、その平衡定数の測定から種々の

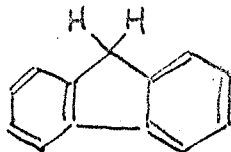
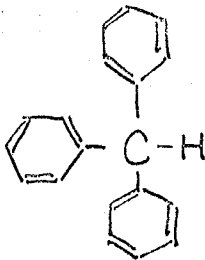
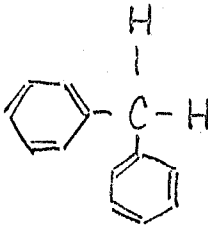
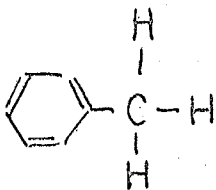
表 4.1 種々のポリマー-アニオンへのスチレンの付加速度定数<sup>a, 2)</sup>

ポリマー-アニオン <sup>b</sup>	$k_{j1}$ l/mol.sec
~ $\alpha$ -Methylstyrene <sup>-</sup>	780
~ Styrene <sup>-</sup>	950
~ $p$ -Methylstyrene <sup>-</sup>	1150
~ $p$ -Methoxystyrene <sup>-</sup>	1100
~ Vinylmesitylene <sup>-</sup>	77
~ 1-Vinylnaphthalene <sup>-</sup>	30
~ 1,1-Diphenylethylene <sup>-</sup>	0.7
~ 2-Vinylpyridine <sup>-</sup>	~1

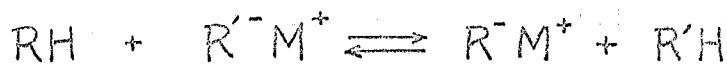
a. 溶媒, THF; 温度, 25°C.

b. 濃度, 約  $3 \times 10^{-3}$  mol/l; 対イオン, Na<sup>+</sup>.

表 4.2 二、三の炭化水素の  $pK_a$  <sup>3)</sup>

炭化水素	$pK_a$
	22.9
	32.5
	34.1
	37

炭化水素の  $pK_a$  を求めた (表 4.2)<sup>3</sup>。



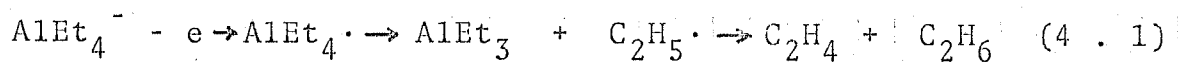
すなわちこの平衡反応が右に偏れば  $R'^-$  の方が  $R^-$  よりも強い塩基であり左に寄ればその逆である。McEwenらは数多くのカルバニオンについてその  $pK_a$  を求め、塩基性の序列をつくらねたが、アニオン重合の開始剤や生長末端として興味あるカルバニオンの平衡定数についての報告は少い。

本章ではアニオン重合の開始剤や生長末端のカルバニオンについてその酸化電位を測定し、従来、報告されているアニオン重合における反応性との関係を考察し、カルバニオンの酸化電位を新しい反応性の尺度として見なし得るかどうかを検討した。今までカルバニオンの酸化ポラログラフーについては研究がほとんどないため、まずカルバニオンの酸化電位の測定について試み、次に測定された酸化電位とカルバニオンの反応性について検討し、カルバニオンの電解酸化反応についても考察した。

## 4. 2. 実験

### 4. 2. 1 ポーログラフィー

第2章で述べたように、 $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  を支持電解質とする THF 溶液中では  $\alpha$ -メチルスチレンのリビングポリマーは安定に存在することができる。そこで種々のカルバニオンの酸化ポーログラムを、 $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  の THF 溶液中で測定した。Ziegler らによると  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^-$  も電解酸化されて



エタン、エチレンおよびトリエチルアルミニウムを生成すると報告されているが、<sup>4)</sup> ここで取り扱ったカルバニオンはいずれも

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^-$  の分解電位よりも負の酸化電位を示した。

ポーログラムの測定には図4.1に示したような真空下に封じたセルを用い、測定電極は微小白金電極 (5mm x 0.4mm 中)、対極は水銀ではカルバニオンと反応して

しまうため白金板 (10mm x 20mm 中) を用いた。あらかじめ真空ラインで十分乾燥したこのセルに約 0.7g の  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

を入れ、さらに  $10^{-5}$  mmHg 以下で 10 時間真空乾燥する。

溶媒の THF は  $\text{LiAlH}_4$  で脱水し、真空下で脱気、真空

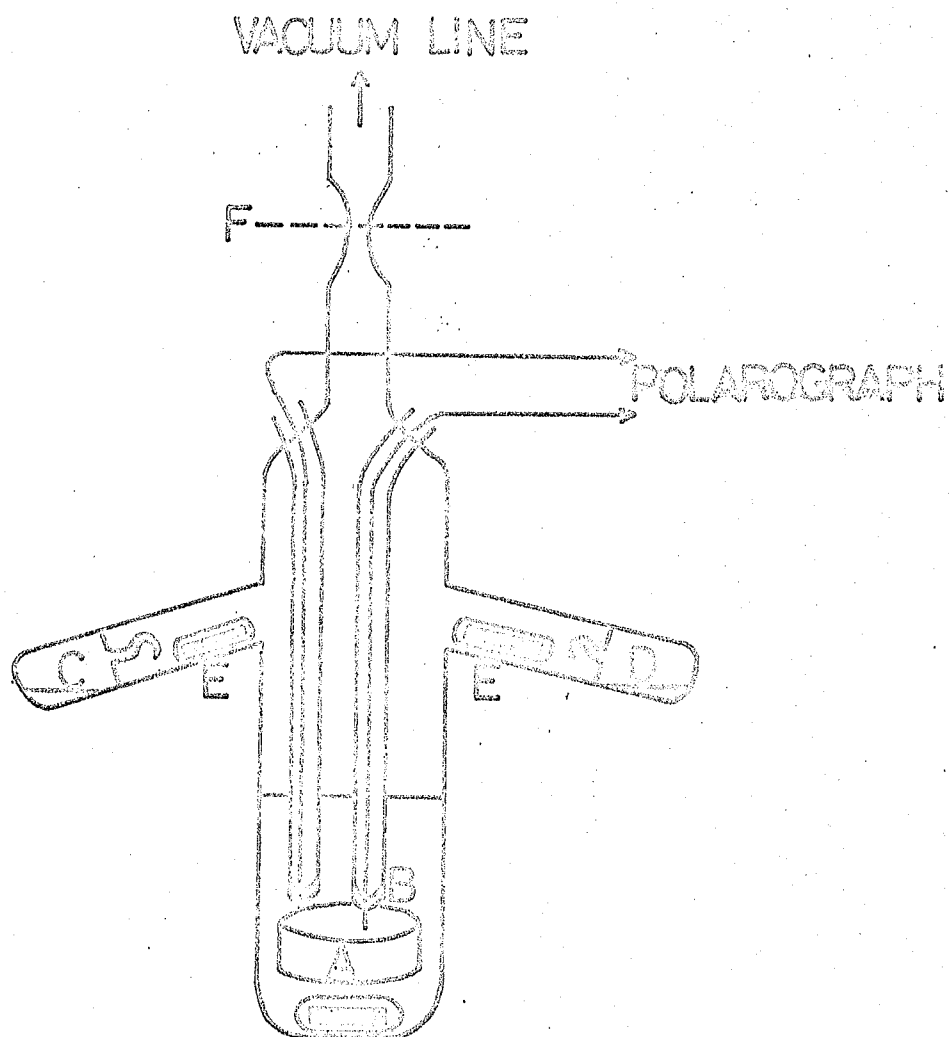


図 4. 1 カルバニオンの酸化電位測定用ポーラロ  
 グラフセル；A, 陰・対極；B 微小白  
 金電極；C, D カルバニオンのTHF溶液；  
 E, ブレーカー；F, 接続に真空ラインから切り  
 離す。

ラインを通じてセルへ蒸留仕込みする。その後セルは F のところで融封してラインから切り離す。アンポル C と D にはたとえば Na-ナフタレン,  $\text{Na}_2$ -アントラセンの THF 溶液を入れておき、ブレークニールを破ってそれぞれのカルバニオンの THF 溶液を少量ずつ入れる。セルは  $25^\circ\text{C}$  に保ち、マグネティックスターラーを用いてよくかくはんする。測定する時はかくはんを止め、約 1 分静置後、オキシロホ-ラログラフ, PE-20 (柳本製作所製) により、単掃引、 $0.2 \sim 0.3 \text{ V/sec}$  の掃引速度で Oxidation current の測定をおこなう。測定後は電極の表面を元の状態に戻すため約 2 分間かくはんし、1 分静置後次の測定をおこなう。

#### 4. 2. 2 Disodium- $\alpha$ -methylstyrene tetramer の電解酸化

使用した電解セルは第 1 章で用いたものをこの目的に合うように改良したもので図 4. 2 に示した。セルには支持電解質として  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  を  $1.1 \text{ g}$  入れ、真空下で十分乾燥脱気した後 disodium- $\alpha$ -methylstyrene tetramer

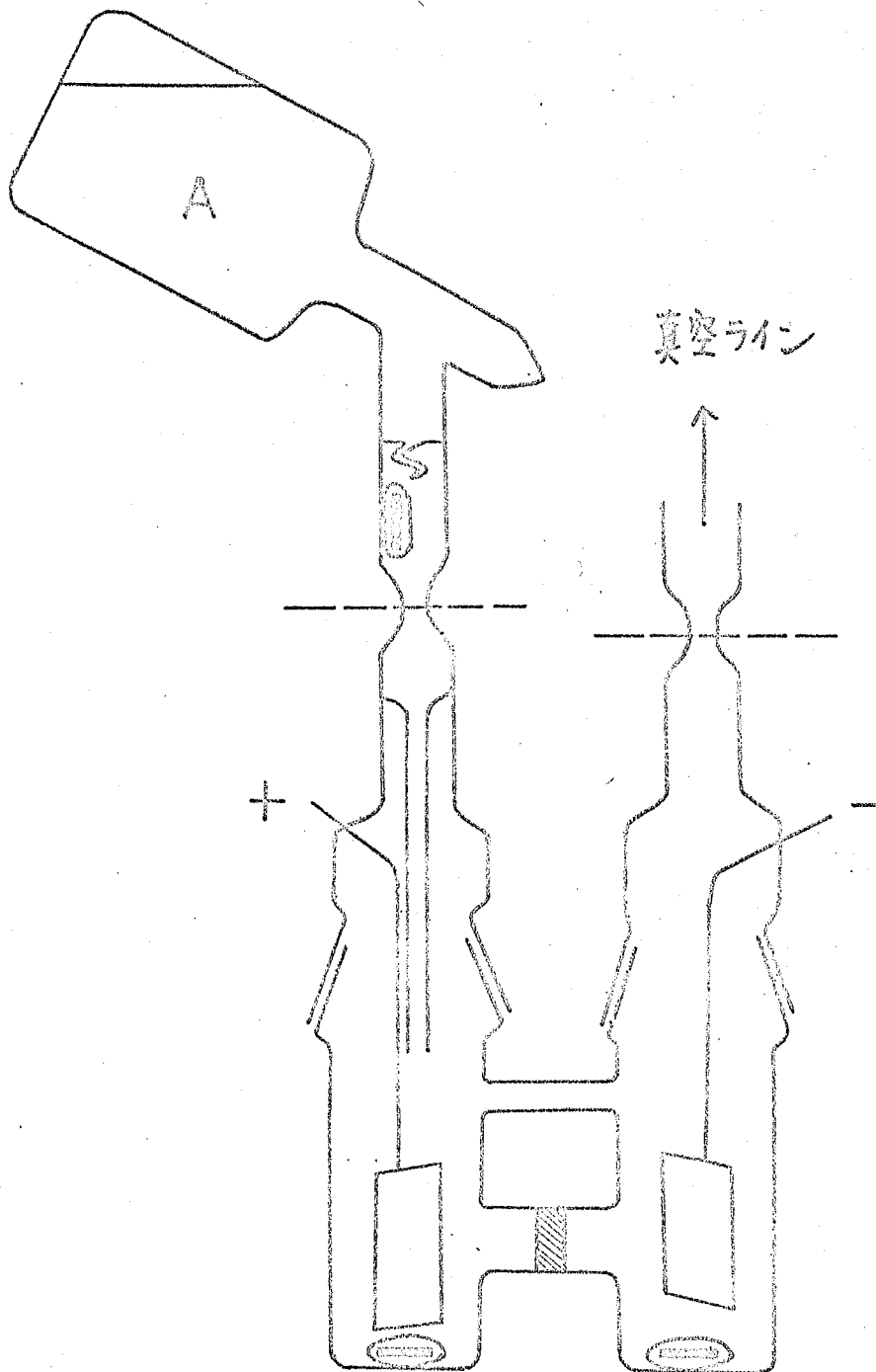


図 4.2  $\alpha$ -テトラステレンアニオンの電解酸化に  
 用いたセル； A. 予め合成した  $\alpha$ -テトラステレン  
 4-量体アニオンをフレークニールを適してセルに  
 導入。NBAL(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を支持電解質として電解する。



のTHF溶液 60 ml ( $\alpha$ -メチルステレンの量にして 4 g) をブローキールを通してセルへ加える。電解は室温でマグネティックスターラーでかくはんしながら陽極液の赤色が消えるまでおこなった。陰極には金属ナトリウムが析出した。陰、陽極液は別々にメタノールで処理し、揮発性の成分を減圧下で除いた後、エーテルにより $\alpha$ -メチルステレンのオリゴマーを抽出した。オリゴマーの分子量はGPC, Model 200 (Waters Associates Inc.) と蒸気圧分子量測定装置, Model 115 (日立製作所) により測定した。

### 4. 3 結果と考察

#### 4. 3. 1 カルバニオンの酸化電位の測定

まずカルバニオンとしてフルオレニル-Na をとりあげ、その酸化ポ-ラログラムを測定した。25°CでフルオレニルアニオンのTHF溶液は酸化液を与えるが、中性の芳香族炭化水素類はこの系では酸化液を与えない。次のような実験結果からこのフルオレニルアニオンの酸化液はカルバニオンから白金電極への電子移動によるものと考えた(式4.2)。まず図4.3に示すようにフルオレニルアニオンの酸化頂点電流が掃引速度の $1/2$ 乗に比例



することがわかった。これはRandls型オキシロポ-ラログラムによる典型的な測定で見られる現象である。<sup>5)</sup>次に、ポ-ラログラム測定と同時にその溶液の電子スペクトルを測定し、356 m $\mu$ の極大吸収からフルオレニルアニオンの濃度を求め、頂点電流の濃度依存性をみると、図4.4に示すように原点をとる直線関係が得られた。さらに頂点電流の濃度依存性からみかけの活性化エネルギーを

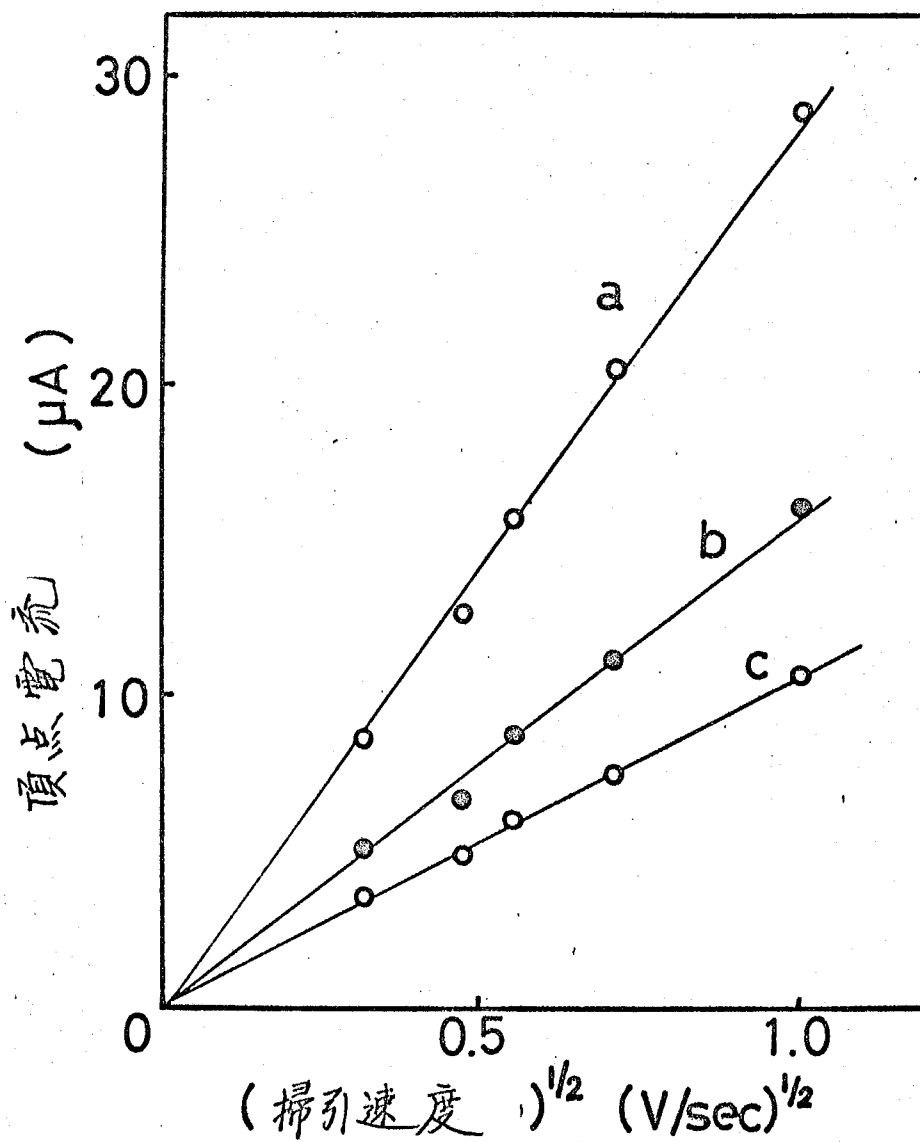


図 4.3 頂点電流と掃引速度の関係:

フルオレニリアオンの濃度, (a)  $1.04 \times 10^{-3}$ ;  
 (b)  $5.29 \times 10^{-4}$ ; (c)  $3.09 \times 10^{-4}$  mol/l.

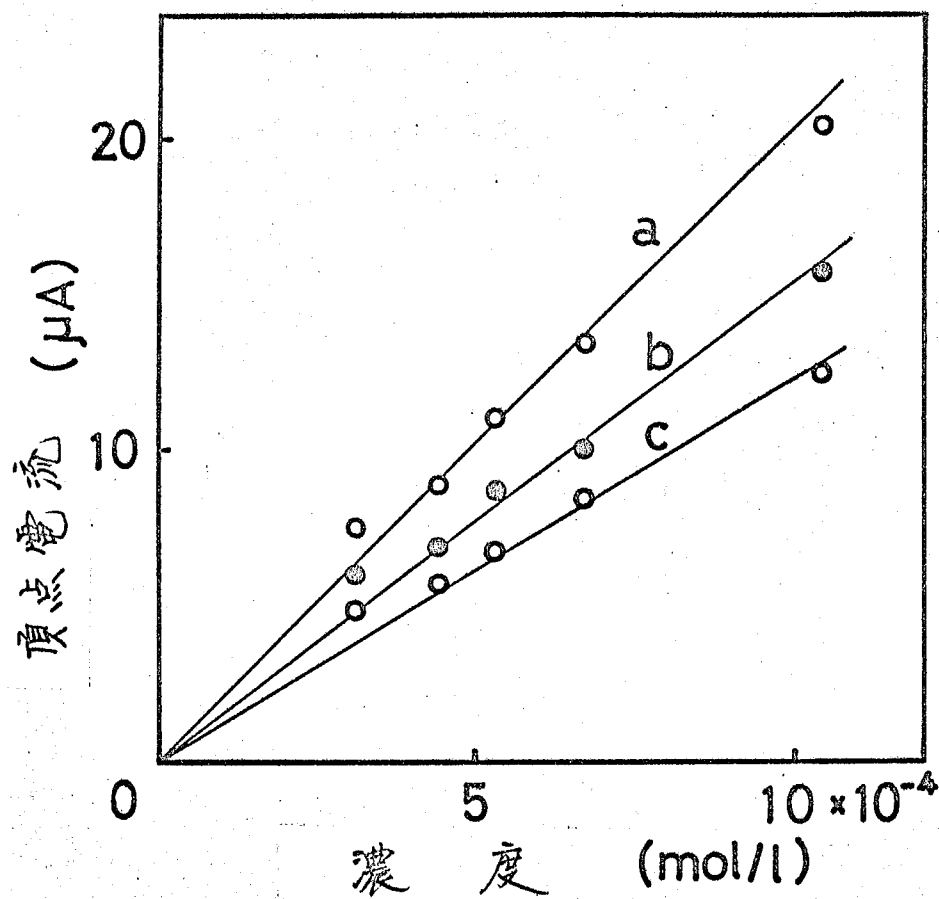


図 4.4 頂点電流とフルオレニルアニオンの濃度；  
掃引速度，(a) 0.5，(b) 0.3，(c) 0.2  
V/sec.

推算してみると、約  $1.1 \text{ kcal/mol}$  と小さく、この陽極反応が拡散律速であることを示唆している (図 4.5)。

カルバニオンは反応性に富むため飽和甘汞電極や  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  を標準電極として用いることはできない。そこで測定にカルバニオンの中で最も酸化電位が負であるナフタレンのラジカルアニオンの酸化電位を規準とし、ナフタレン- $\text{Na}$  と測定すべきカルバニオンの混合溶液のオキシホーログラムを測定すると図 4.6, 7, 8, 9 に示すように 2 つの頂点が観測される。この 2 頂点間の電位差をもってそのカルバニオンの「酸化電位」とし、オキシホーログラムの掃引中に制限があるため「酸化電位」が  $1.0 \text{ V}$  より正のカルバニオンについてはジフェニルエチレンダイマーのジアニオンの頂点電位を標準として酸化電位を定める (図 4.10, 11)。さらに電圧降下による頂点電位の移動を補正するため、図 4.12, 13 に示すように頂点電位の値を濃度 0 に外挿した。このようにして 11 種のカルバニオンの酸化電位を観測することができ、その結果を表 4.3 に示す。得られた酸化電位をそれぞれのカルバニオンの最高被置軌道の

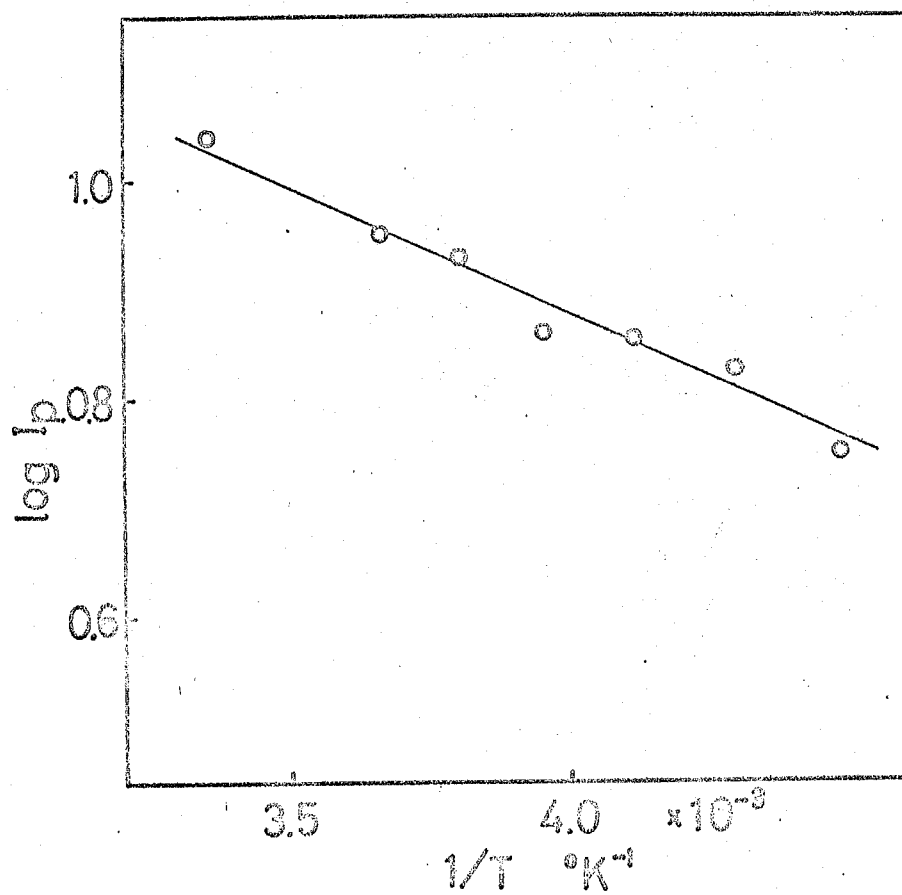


図 4.5 頂点電流の温度依存性。  
(フルオロニルアニオンの酸化液)

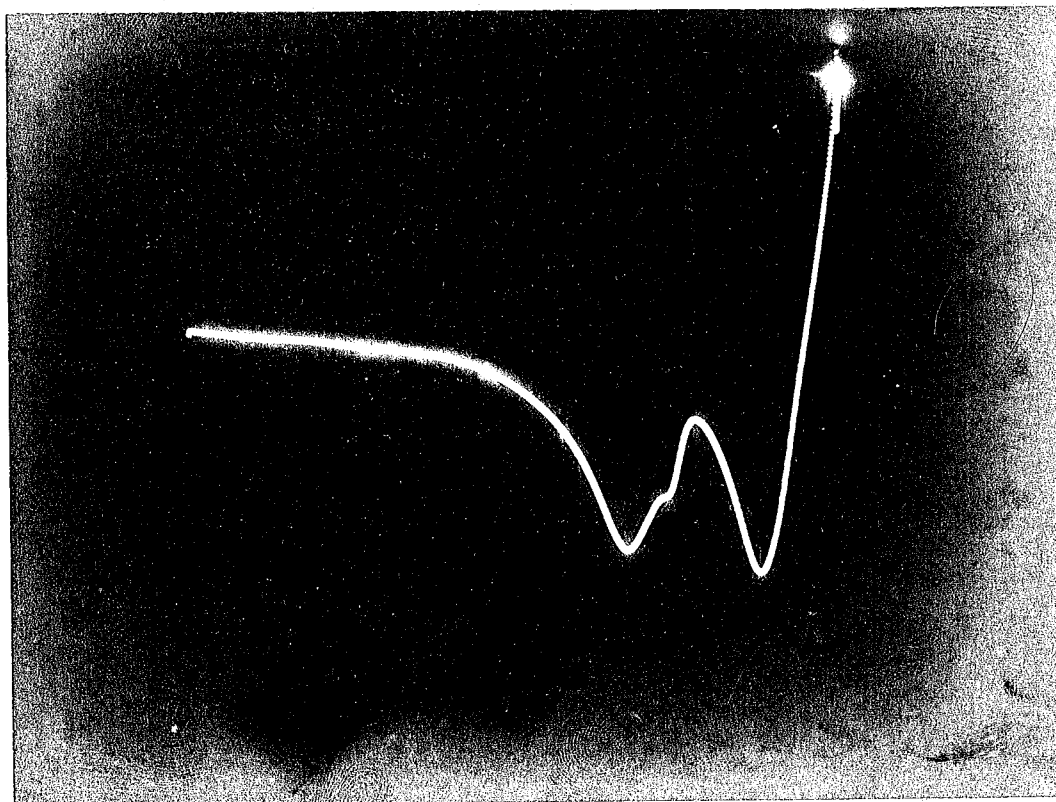


図 4. 6 スチルベンアニオンおよびナフタレンアニオンの酸化  
ホッシロホ-ログラム; THF, 30 ml;  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  
0.74 g; 測定温度,  $25^\circ\text{C}$ ; 掃引速度,  $0.2 \text{ V/sec}$ ;  
掃引中  $0 \rightarrow 1.3 \text{ V}$ ; 右側のピークがナフタレンアニオン,  
左側のピークがスチルベンアニオンの酸化によるもの。

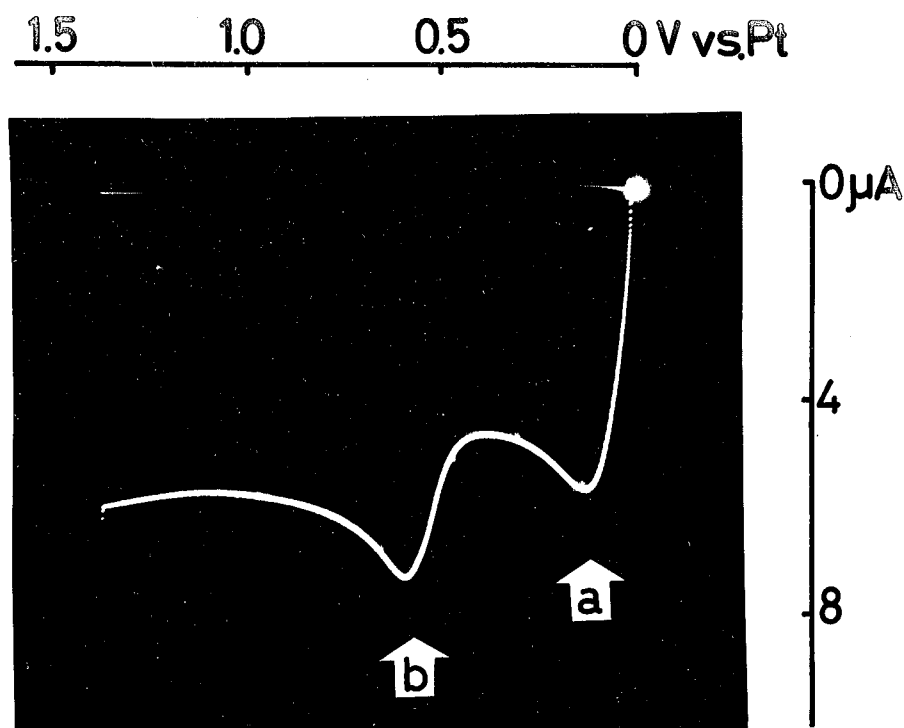


図 4.7 アントラセンアニオンとナフタレンアニオンの酸化  
 オキシホーログラム; THF, 30 ml;  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  
 0.70 g; 測定温度,  $25^\circ\text{C}$ ; 掃引速度,  $0.2 \text{ V/sec}$ ;  
 掃引中  $0 \rightarrow 1.3 \text{ V}$ ; a はナフタレンアニオン, b は  
 アントラセンアニオンの酸化によるピーク.



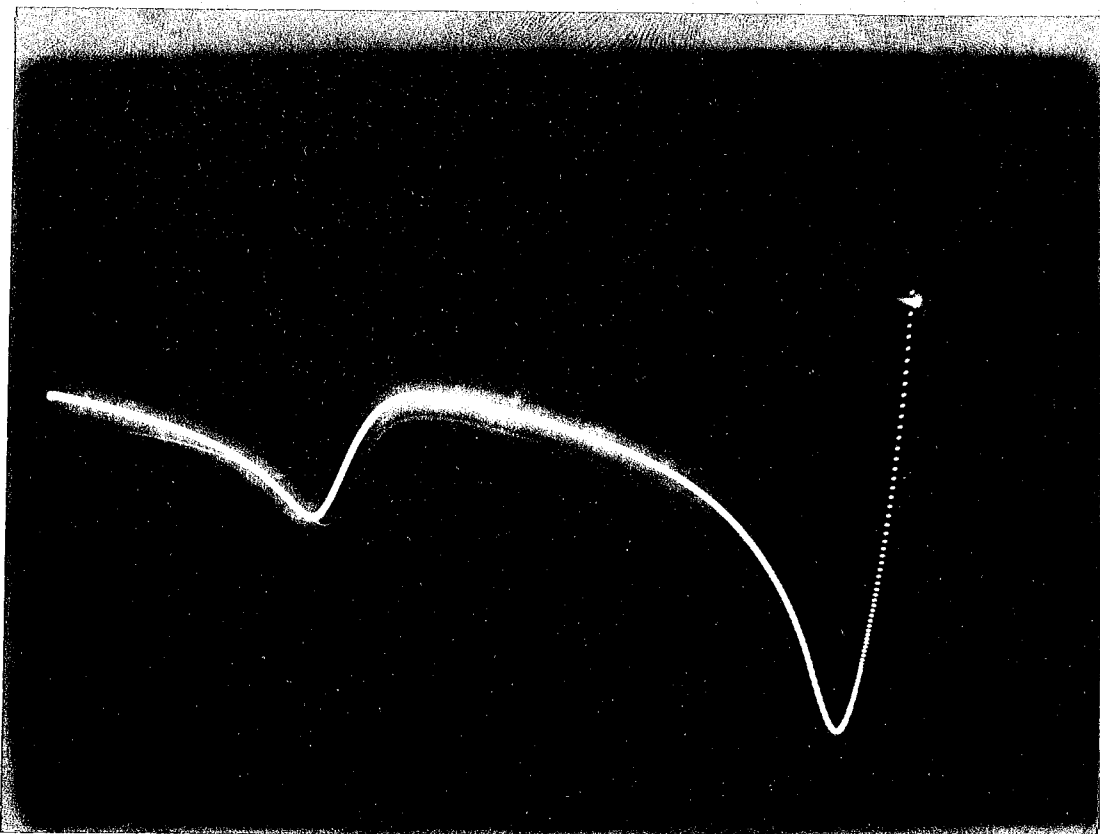


図 4. 8 ホリスチレンアニオンとナフタレンアニオンの酸化  
オキシホーログラム ; THF, 25 ml ;  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  
0.73 g ; 測定温度,  $25^\circ\text{C}$  ; 掃引速度,  $0.3 \text{ V/sec}$  ;  
掃引中  $0 \rightarrow 2.0 \text{ V}$  ; 右側のピークはナフタレンアニオン,  
左側はホリスチレンアニオンの酸化によるピーク。

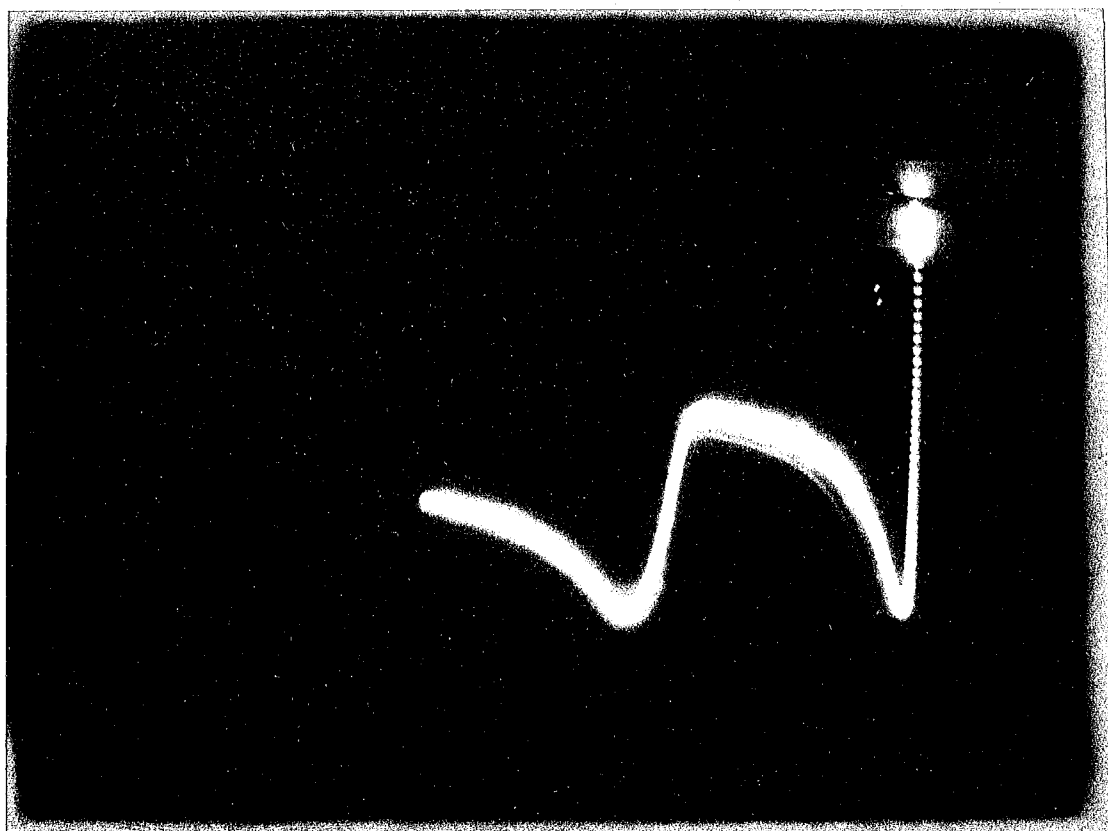


図 4.9 1,1-ジフェニルエチレンアニオンとナフタレンアニオンの酸化  
 オキシホーログラム; THF, 30ml;  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  
 0.73g; 測定温度,  $25^\circ\text{C}$ ; 掃引速度,  $0.5\text{ V/sec}$ ;  
 掃引中  $0 \rightarrow 2.0\text{ V}$ ; 右側のピークはナフタレンアニオン,  
 左側はジフェニルエチレンアニオンの酸化によるピーク。

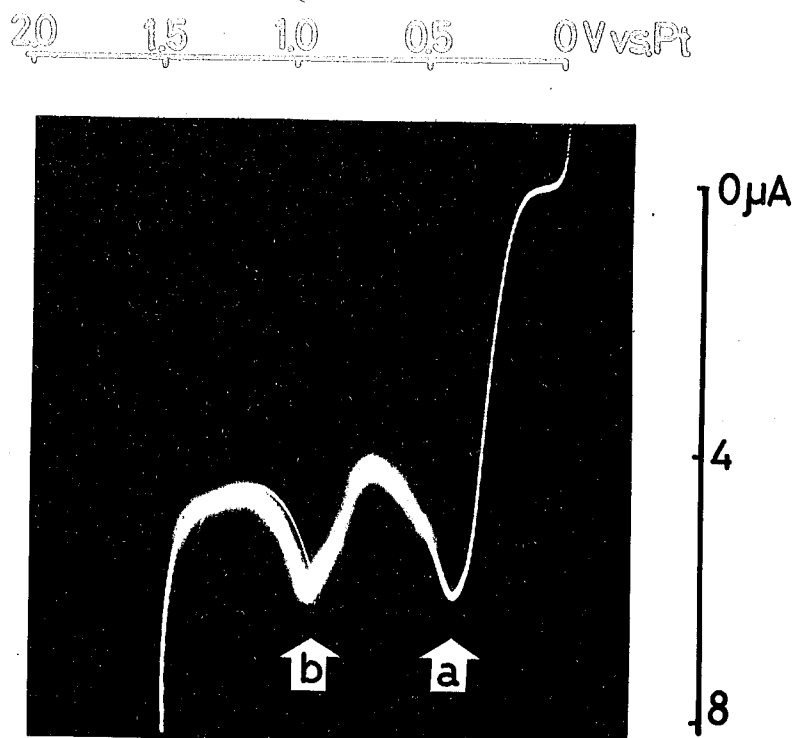


図 4.10 ポリ4-ビニルピリジニアニオンと1,1ジフェニルエチレンアニオンの酸化ボルタログラム；  
 THF, 25 ml ;  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  0.83 g ;  
 掃引速度 0.3 V/sec. ; 掃引中 0 → 2.3 V ;  
 a は DPE アニオン, b は ポリ4VP アニオンの酸化  
 によるピーク。

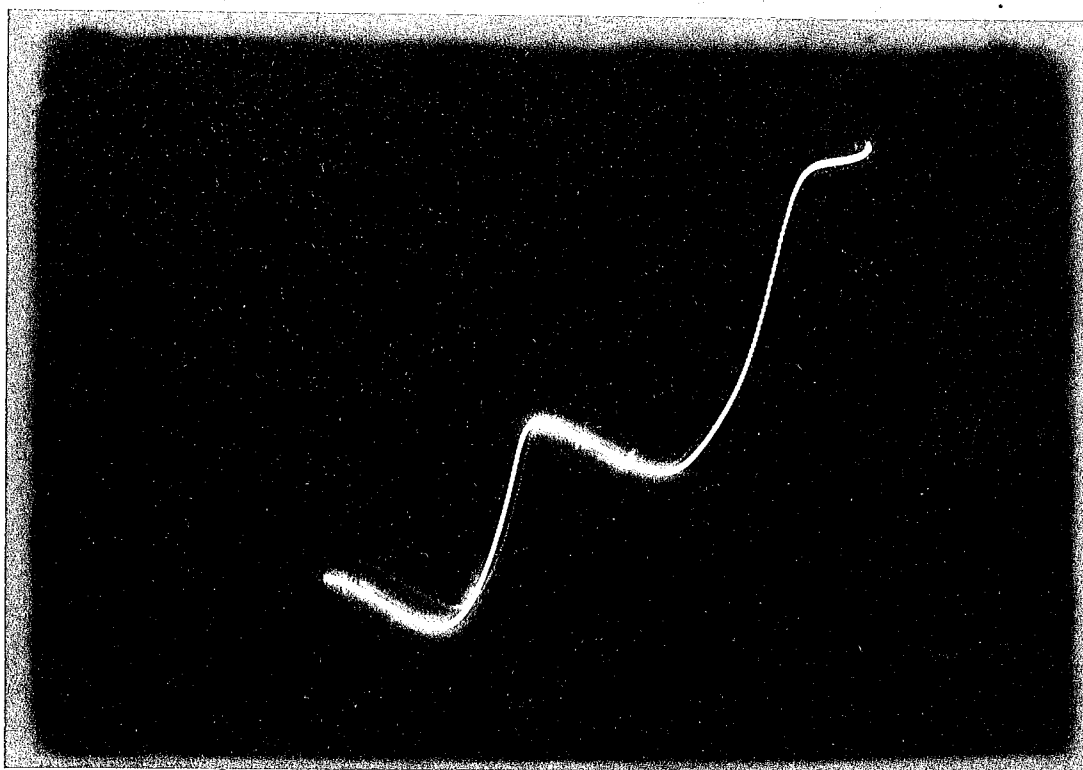


図 4. 11 フルオレニルアニオンと 1,1ジフェニルエチレン  
 アニオンの酸化オキシロポラグラム;  
 THF, 25 ml;  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , 0.79 g;  
 掃引速度 0.3 V/sec.; 掃引中  $0 \rightarrow 2.3\text{V}$ ;  
 右は DPE アニオン, 左はフルオレニルアニオンの  
 酸化によるピーク。

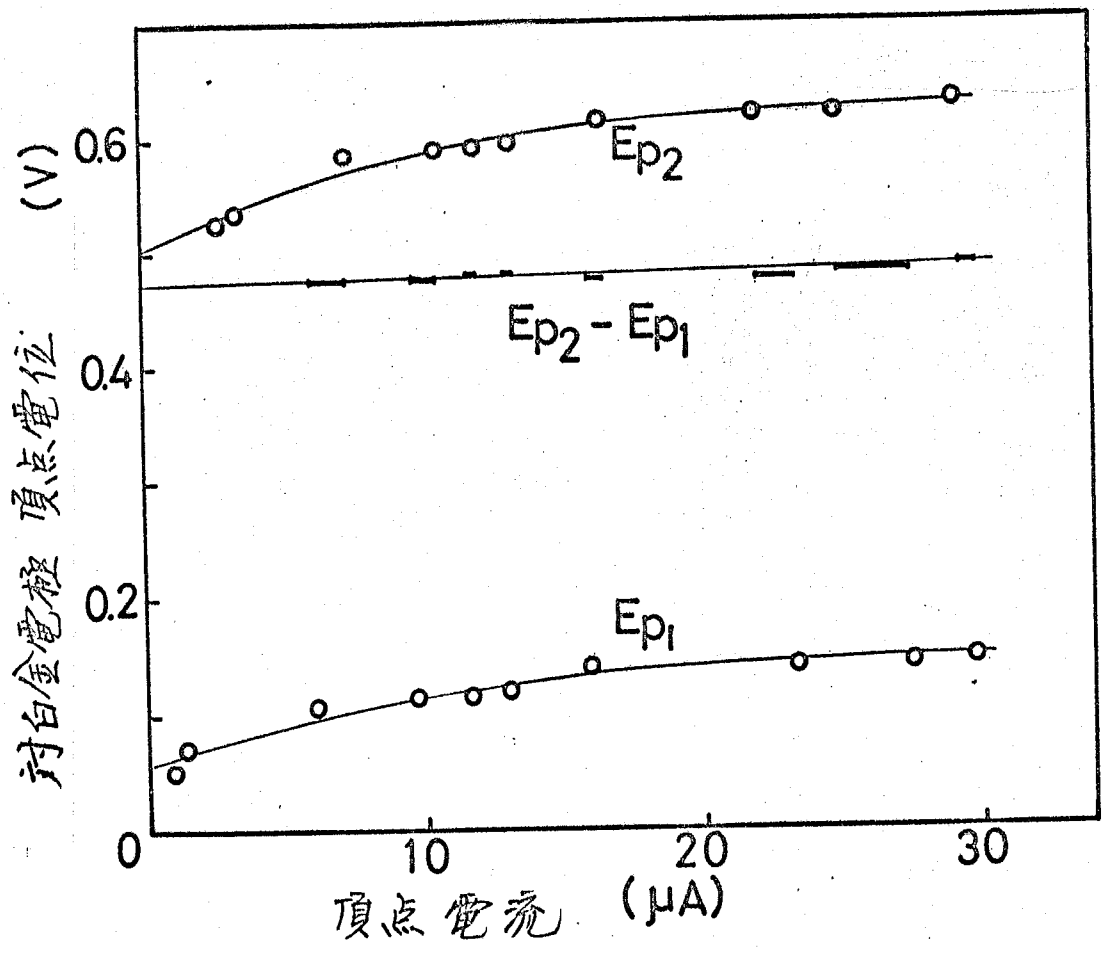


図4.12 頂点電位と頂点電流の関係；  $E_{p1}$ ，ナトリウムナフタレン；  $E_{p2}$ ， $2Na^+$  (アニトラセン) $^{2-}$ ；  $E_{p2} - E_{p1}$ ，頂点電位の差。

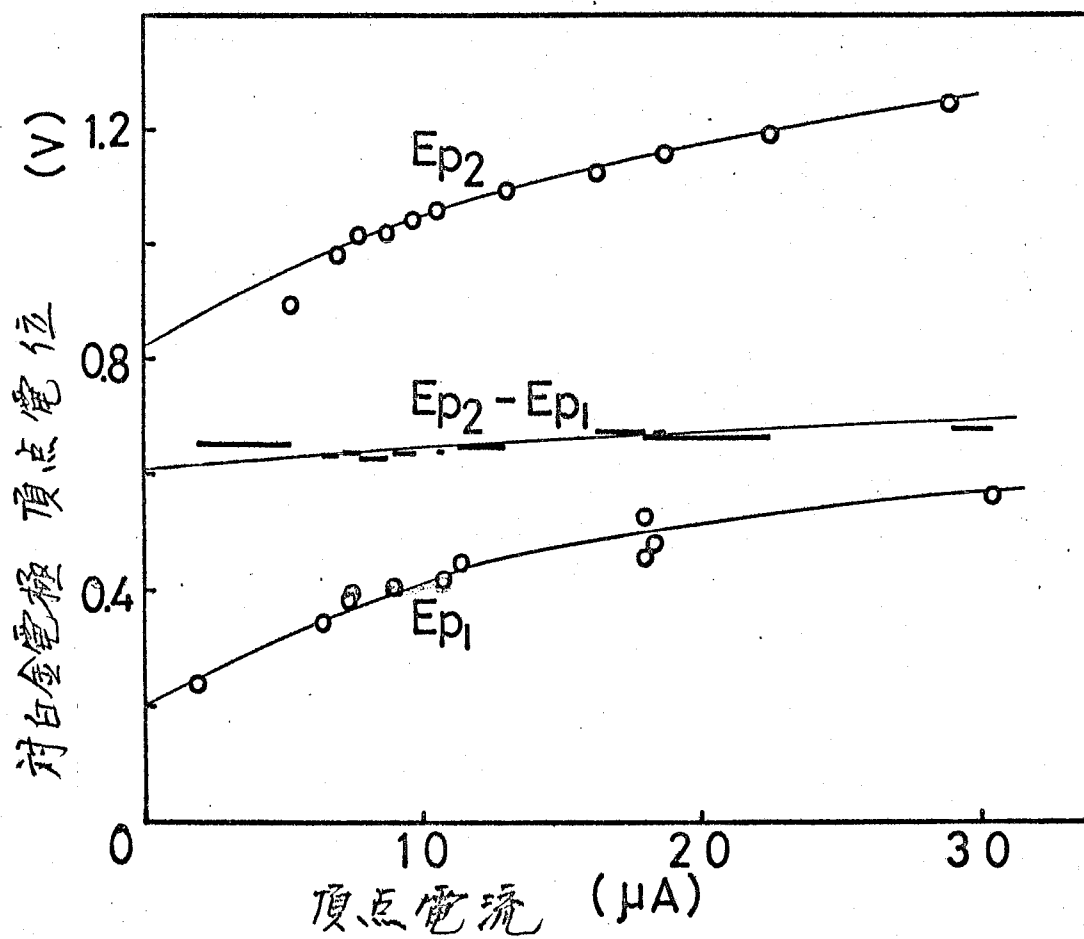


図 4.13 頂点電位と頂点電流の関係； $E_{p1}$ ， $2\text{Na}^+$   
 $\text{D}^-$ ； $E_{p2}$ ， $\text{Na}^+$  (ホリ4-ヒニルヒリオン) $^-$ 。

表4.3 種々のカルバニオンの酸化電位とHOMOのエネルギーレベル

カルバニオン	頂点電位		HOMOの エネルギーレベル <sup>c</sup> eV
	$E_p^a, V$	$E_p^b, V$	
Naphthalene <sup>-</sup>	(0) (standard)		-5.53
Biphenyl <sup>-</sup>	0		-5.56
Phenanthrene <sup>-</sup>	0		-5.31
Stilbene <sup>2-</sup>	0.27		-5.81
Anthracene <sup>2-</sup>	0.48		-6.03
Diphenylethylene dimer <sup>2-</sup>	1.13	(0) standard	-7.06
$\alpha$ -Methylstyrene <sup>-</sup>		0	-7.06
Styrene <sup>-</sup>	1.26	0	-7.06
4-Vinylpyridine <sup>-</sup>		0.62	-7.40
Fluorene <sup>-</sup>		0.58	-7.51

- a. ナフレンジカルアニオンの酸化電位を規準として測定。  
 b. ジフェニルエチレンダイマーアニオンの酸化電位を規準として測定。  
 c.  $\pi$ -コン積分,  $\alpha = -7.06 \text{ eV}$ ; 共鳴積分,  $\beta = -2.49 \text{ eV}$  として計算。(文献6)。

エネルギーレベル<sup>6)</sup>に対してプロットすると図4.14のようになり、その傾きは  $-1.1$  である。このことは陽極での反応がカルバニオンの最高被占軌道にある電子の陽極への移動であることを意味している。アニオン重合の開始剤であるアレン類のカルバニオンの反応性はこの酸化電位と密接に関係していると考えられる。たとえばより負の酸化電位を示すナフタレンラジカルアニオン、アントラセンジアニオンは比較的にアニオン重合し難い。スチレンなどのアニオン重合を迅速に開始することができるが、より正の酸化電位をもつフルオレニルアニオンはスチレンの重合を開始せず、MMAのようなアニオン重合性の高いモノマーの開始剤として作用するのみである。同様のことが生長反応の場合にも考えられる。すなわちポリスチリルアニオン末端へのスチレンモノマーの付加反応速度定数は  $950 \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$  であるが、ポリスチリルアニオンより約  $0.6 \text{ V}$  正の酸化電位を示すポリ-4-ビニルピリジンのアニオン末端へのスチレンの付加反応は極めて遅く、その速度定数は約  $1 \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$  と小さい。<sup>9)</sup> このような議論は半定量的にはおこなえるが、相対的な反応速度が全て酸化電位によって規制されていると考えられることはできない。たとえば、ポリスチリルアニオンは



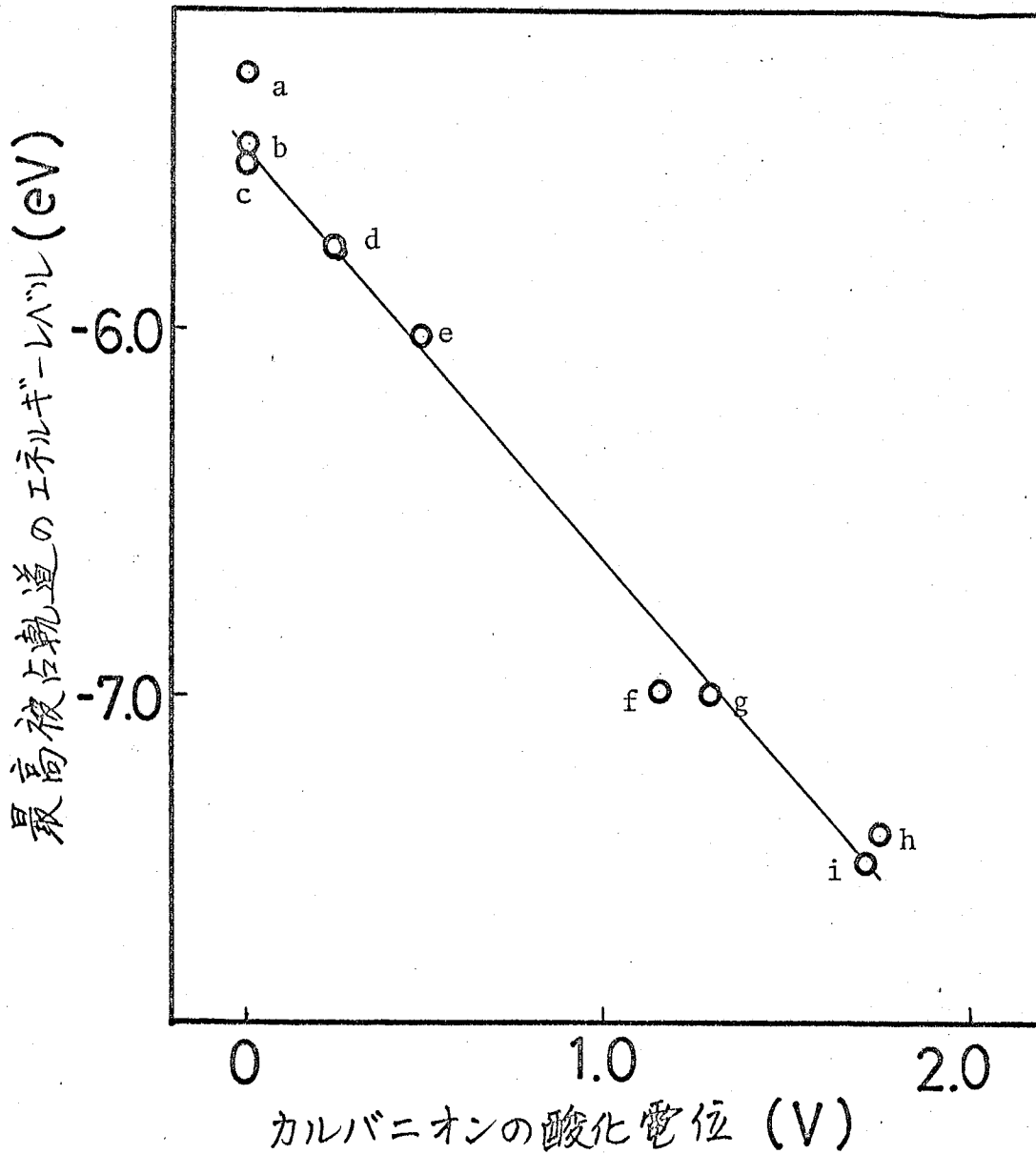


図 4.14 カルバニオンの酸化電位と最高被占軌道エネルギーレベルの関係：(表 4.3 参照)

a, フェナントレン<sup>-</sup>; b, ナフタレン<sup>-</sup>; c, ビフェニル<sup>-</sup>  
 d, スチルベン<sup>2-</sup>; e, アントラセン<sup>2-</sup>; f, ジェコルエチレン  
 ダイマ<sup>2-</sup>; (f, ホリ) α-メチルスチレン<sup>2-</sup>; g, ホリスチレン<sup>2-</sup>  
 h, ホリ) 4-ビニルピリジン<sup>2-</sup>; i, フルオレン<sup>-</sup>

ポリ-4-ビニルピリジンのアニオンより その付加反応速度定数が約 $10^3$ 倍大きい。  $0.6\text{ V}$ の酸化電位の差がそれぞれの活性化エネルギーの差に等しいと考えると  $\exp\left\{\frac{(0.6)(23000)}{RT}\right\} \approx 10^{10}$ となり一致しない。 1,1-ジフェニルエチレンジマーのジアニオン ( $-D^-$ ) はポリスタリルアニオンとほぼ等しい酸化電位を示すが、 $-D^-$ へのスチレンの付加速度定数はスチレンの生長反応速度定数の  $1/1000$  程度である。<sup>10)</sup> この場合は酸化電位よりもむしろ立体障害が反応速度に大きな影響を与えていると考えられる。 またイオン重合の反応速度は生長末端がフリーイオンかイオン対かにより大きく異なることが知られており、ポラログラフィーによりこれらのフリーイオン、溶媒和イオン対、接触イオン対などのイオン構造を検討するため 支持電解質、温度、溶媒などを変えて測定を試みたが、これらのフリーイオンおよびイオン対を分離して観測することはできなかった。

#### 4. 3. 2 Disodium $\alpha$ -methylstyrene tetramer の電解酸化

Disodium  $\alpha$ -methylstyrene tetramer (DMT) の電解

酸化生成物を検討することにより、陽極におけるカルバニオンの反応について考察した。4.2.3でも述べたようにDMT (40g) のTHF溶液を電解すると陽、陰極室から1.5g および1.8g の $\alpha$ -メチルステンオリゴマーが得られ、その平均分子量はそれぞれ1000, 485であった。これらのオリゴマーのゲルパーミエーションクロマトグラム(GPC)を測定すると、図4.15のようになり、陰極から得られたオリゴマーは4量体と少量の2量体の混合物であった。これは電解以前のDMT-THF溶液を処理して得られるオリゴマーのGPCとほぼ同一であり、陰極のオリゴ- $\alpha$ -メチルステンアニオンは変化していないことを示している。一方陽極側からとり出されたオリゴマーは8量体およびそれ以上の分子量のオリゴマーを多量に含んでいる。このことは陽極におけるリビングオリゴマーのカップリングを示唆しており、1電子移動によるラジカルカップリングと2電子移動により生成したカルボニウムイオンとのイオンカップリングの2つの場合が考えられる。1電子酸化反応では式4.3に示すように生成したラジカル同志がラジカルカップリングを起してより分子量の高いオリゴマーとなる。これと同様の反応が化学試薬による1電子酸化により進行す

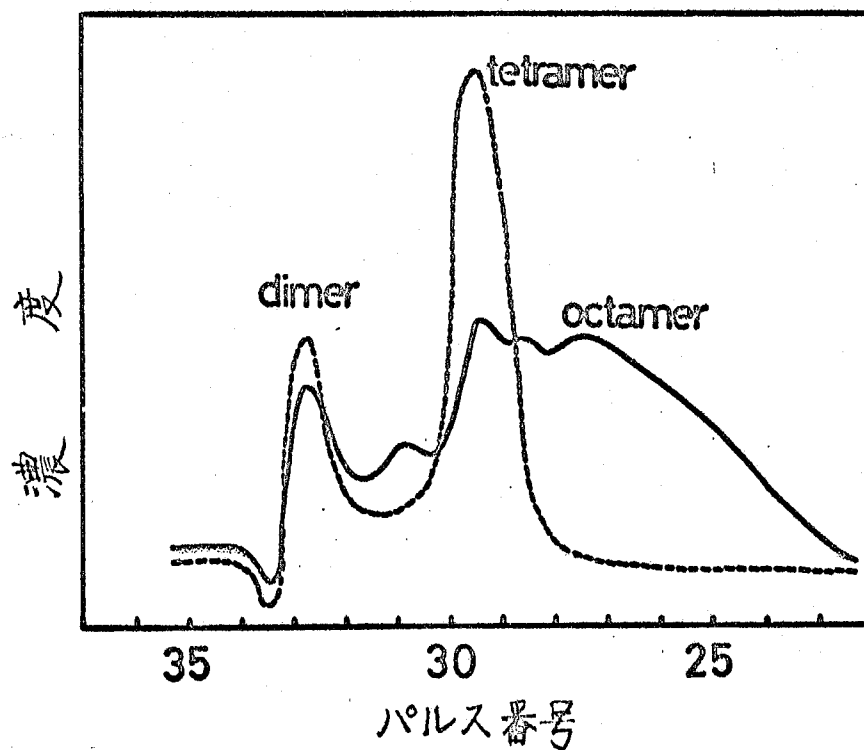
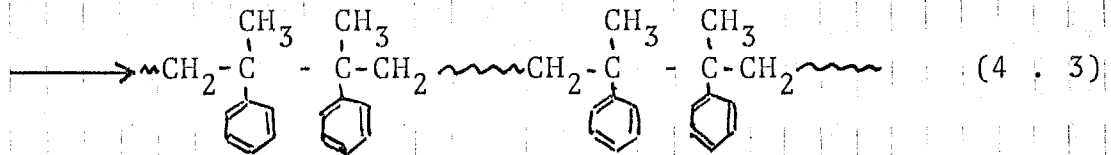
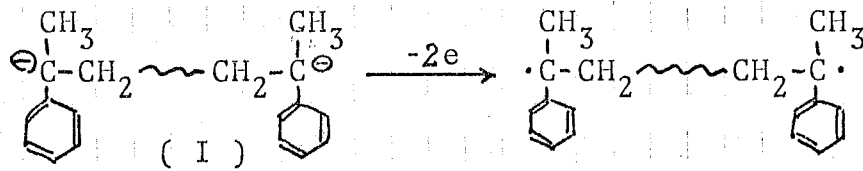
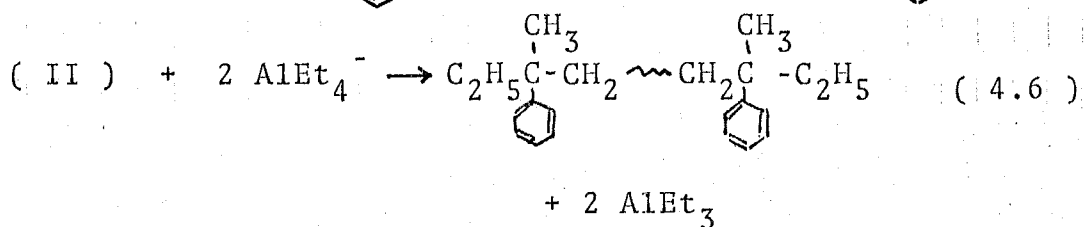
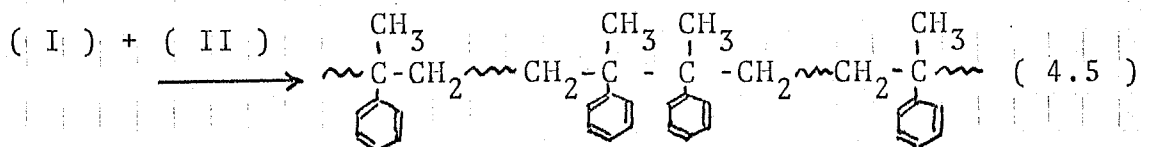
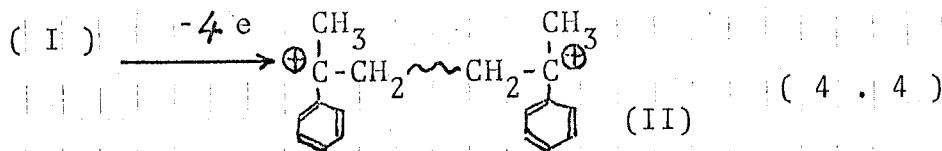


図 4.15  $\alpha$ -メチルスチレンアニオンの電解酸化により生成したポリマーの GPC; 実線は陽極、破線は陰極側から得られたオリゴマー; 溶媒 THF; 流速 1.0 ml/min.



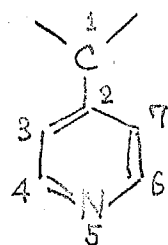
ことを岩倉らが報告している。すなわち DMT の THF 溶液  
 にケトンを作用させると、 $2 \sim 3 \times 10^3$  の分子量のポリ- $\alpha$ -メチル  
 スチレンが生成するが、その反応のメカニズムはカルバニオン  
 からケトンへの 1 電子移動とそれにより生成した DMT のジラジカル  
 がカップリングを起すものと推定されている。2 電子酸化の  
 場合は式 4.4 に示すようにカルボニウムイオンが生成し、これと  
 リビングオリゴマーまたは支持電解質の  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^-$  が  
 イオンカップリングをおこすと考えられる(式 4.5, 6)。



陽極液中にはリビングオリゴマーよりも高い濃度の $Al(C_2H_5)_4^-$ があり、カルボニウムイオン(II)はDMT(I)よりも、主として $Al(C_2H_5)_4^-$ の攻撃を受けると考えられる。この場合はエテル基が末端に付加するのみで連続的にカップリングをおこして分子量のより高いオリゴマーが生成することは困難である。ところが実際には8量体あるいはそれ以上の分子量のオリゴマーが得られている。さらに反応式で示されているように2つの電子移動で1つのカップリング反応がおこるとして最初に陽極に仕込んだDMTが $3.2 \times 10^{-3}$ モル(分子量、485)、通電量が $4.4 \times 10^{-3}$  Faradayであることから計算すると陽極から得られるオリゴマーの分子量は1590となる。実際には分子量1000のオリゴマーが得られており、不純物などによる停止反応も考慮すると、オリゴマー同志のカップリング反応がかなり進行しているようであり、これらのことからこの陽極反応では2電子酸化よりも1電子酸化反応が進行していると推定される。

4-ピロールピリジンカルバニオンの最高被占軌道のエネルギーレベルは次のようにして計算した。

4-ピロールピリジンカルバニオンの構造を近似的に下に示すようなものと仮定すると対称性は  $C_{2v}$  で 7つの分子軌道はその対称性から  $2A_2 + 5B_2$  に分類される。



$A_2$  の軌道のエネルギーは次のようにして容易に求められる。

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 - \phi_7) , \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_4 - \phi_6)$$

$$h_{11} = h_{22} = \alpha , \quad h_{12} = h_{21} = \beta$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon = \alpha \pm \beta$$

$B_2$  についても同様にして

$$\varphi_1 = \phi_1 , \quad \varphi_2 = \phi_2 , \quad \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 + \phi_7)$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_4 + \phi_6) , \quad \varphi_5 = \phi_5$$

$$h_{11} = h_{22} = h_{33} = h_{44} = \alpha$$

N については電気陰性度と経験則  $\alpha = 4.1\beta$  を用いて <sup>7)</sup>

$$h_{55} = \frac{3.00}{2.55} \alpha = \alpha + \left\{ \frac{3.00}{2.55} - 1 \right\} (4.1) \beta$$

$$= \alpha + 0.7\beta$$

$$h_{12} = h_{21} = \beta, \quad h_{13} = h_{31} = h_{14} = h_{41} = h_{15} = h_{51} = 0$$

$$h_{23} = h_{32} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta + \beta) = \sqrt{2} \beta$$

$$h_{24} = h_{42} = h_{25} = h_{52} = 0$$

$$h_{34} = h_{43} = \frac{1}{2} (\beta + \beta) = \beta$$

$$h_{35} = h_{53} = 0$$

$$h_{45} = h_{54} = \frac{1}{\sqrt{2}} (b\beta + b\beta) = \sqrt{2} b\beta$$

こゝで  $\alpha$  の値を用いて  $b = 0.8$  <sup>8)</sup>

これより 永年方程式は

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \sqrt{2}\beta & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \sqrt{2}b\beta \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}b\beta & \alpha + 0.7\beta - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} = x \text{ とおいて}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & \sqrt{2}b \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}b & x + 0.7 \end{vmatrix} = 0$$



この行列式を解いて

$$x^5 + 0.7x^4 - 5.28x^3 - 2.8x^2 + 4.84x + 0.7 = 0$$

グラフの概形から 7つの解は

$$2 > x > 1, \quad x = 1, \quad 1 > x > 0, \quad 0 > x > -1, \quad x = -1$$

$$-1 > x > -2, \quad -2 > x > -3$$

最高被占軌道のエネルギーは低い方から 4番目だから

$$0 > x > -1$$

Newton 近似法により  $x = -0.137$

$$E = \alpha + 0.137\beta,$$

$$\alpha = -7.06 \text{ eV}, \quad \beta = -2.49 \text{ eV} \text{ を代入}$$

$$E = -7.40 \text{ eV}$$

#### 4.4 まとめ

微小白金電極を用いてオキシロポーログラフにより 11 種のカルバニオンの酸化液が測定され、それらの頂点電位と最高被占軌道 (HOMO) のエネルギーレベルとの間には直線関係が見出された。さらに明確な証拠ではないが、 $\alpha$ -メチルスチレンのリビングオリゴマーの電解酸化によりラジカルカップリング反応が起っていると考えられた。これらの事実からカルバニオンの陽極酸化反応は最高被占軌道から陽極への 1 電子移動であると考えられる。

ここで測定されたカルバニオンの酸化電位はカルバニオンの塩基としての反応性の尺度とみなすことができ、Szwarc らが測定した絶対共重合反応速度定数と半定量的に対応していることがわかった。McEwen らの  $pK_a$  については、彼等が測定したアニオン種と、ここで測定したアニオン種が異なっているため、比較検討することができなかった。

$N_3$ -ナフタレンによるスチレンのアニオン開始反応の

ように、電子移動反応とみることができるときは、このアニオンの酸化電位がアニオン重合における開始反応速度定数の対数と比例関係にあると考えられる。一方、アニオン生長反応の場合は、電子移動と新しい結合生成が起り、この場合もカルバニオンの最高被占軌道にある電子とモノマーの電子の最低空軌道との相互作用が最も重要であると考えるので、カルバニオンの酸化電位がアニオン重合の生長反応速度定数の相対的尺度にはなるが、電子移動による開始反応の場合と全く同一には考えられないであろう。

## 文 献

- 1) S. Nakahama and N. Yamazaki, *Polymer J.* 3, 617 (1972).
- 2) J. Smid " Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization"  
T. Tsuruta and K. F. O'Driscoll Ed., Marcel Dekker Inc.,  
New York, N. Y. 1969, p437.
- 3) D. J. Cram " Fundamentals of Carbanion Chemistry "  
Academic Press, New York, N. Y. 1965, p1~32.
- 4) K. Ziegler, " Organometallic Chemistry " H. Zeiss,  
Ed., Reinhold Publishing Corp., New York, N. Y.  
1960, p251.
- 5) J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 327,334  
(1948). A. Sevcik, *Collection Czechoslov. Chem.*  
*Communs.* 13, 349 (1948).
- 6) C. A. Coulson and A. Streitwieser, Jr., " Dictionary  
of  $\pi$ -Electron Calculations ", Pergamon Press Ltd.,  
Oxford, 1965.
- 7) C. J. Ballhausen and H. B. Gray, " Molecular Orbital  
Theory " Benjamin Inc., New York, N. Y. 1964, p158.
- 8) C. Sandrofy, *Bull. soc. chim. France*, 1949, p615.
- 9) C. H. Lee, J. Smid, and M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*,  
59, 1192 (1963).
- 10) E. Ureta, J. Smid, and M. Szwarc, *J. Polymer Sci.*,  
A-1, 4, 2219 (1966).
- 11) Y. Iwakura, F. Toda, H. Katsuki, and H. Watanabe,  
*J. Polymer Sci.*, B5, 1013 (1967).

## 第5章 電解酸化によるカチオン重合<sup>1)</sup>

### 5.1 はじめに

第2章～第4章において電解還元によるアニオン重合について述べ、さらにカルバニオンの酸化電位よりその反応性について議論してきたが、電解溶液を適当に選ぶならば、電解酸化によるカチオン重合も同様に可能であると考えられる。そこで本章ではまずカチオン重合性のモノマーの酸化ポラログラムの測定をおこない、電解酸化によるカチオン重合の可能性を確かめ、モノマーとして特にスチレンを選びジクロロイタンおよびニトロベンゼン中、陽極における電解カチオン重合をおこない、動力学的な考察をおこなった。

## 5. 2. 実験

## 5. 2. 1 試薬類

ジクロロエタン 市販、特級品を 5% NaOH 水溶液、蒸留水で順次洗浄後、 $\text{CaCl}_2$  で一夜脱水する。

$\text{CaH}_2$  を入れ、テトラ素気流中で蒸留を 2 回くりかえし、テトラ素置換したカッ色びんに保存した。bp  $84^\circ$

ニトロベンゼン 市販、特級品を  $\text{P}_2\text{O}_5$  で脱水し、テトラ素気流中減圧蒸留した。bp  $50^\circ / 1 \text{ mmHg}$

テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ )

ヨウ化テトラブチルアンモニウムを多量の温水に溶かし、これに  $\text{NaBF}_4$  水溶液を加えると  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  の白色沈殿を生じる。白沈殿を蒸留水でよく洗浄後、ベンゼンで 2 回再結晶をくりかえして得られる結晶を真空ラインで十分乾燥して用いた。

## 5. 2. 2 装置

ポーログラフ用セル 第 4 章で述べたカルバニオンの酸化液測定用セルの内部をテトラ素置換できるようにして、テトラ素雰囲気下で測定した。測定電極は微小白金電極、

対極は白金板である。ポ-ログラフは柳本製ポ-ロ  
ビジョン, PE-20型を使用した。

電解用セル 第3章で述べたセルを用い、陽極電位  
を規制して電解重合をおこなった。電解の条件は次の通り  
である。

電解液の総容量 60 ml

溶媒 シクロエタン または ニトロベンゼン

モノマー濃度 1.0 mol/l (陰・陽極各室にそれぞれ  
スタレン 3.1 g)

支持電解質濃度 0.1 mol/l

電解および重合温度 室温

### 5. 3 結果と考察

#### 5. 3. 1 ビニルモノマーの酸化ポーログラフィー

図5-1に示すように支持電解質と溶媒のみの系では0.2~0.6V(対白金電極)において、不純物によると考えられる小さな2つのピークの他は酸化液は見られず、1.6~1.8V以上で過塩素酸イオンの放電がおこる。

この系に $\alpha$ -メチルスタレンまたはスタレンを加えると、1.5~1.6V付近に酸化ピークがあらわれる。しかしスタレンの酸化ピークは支持電解質の放電と重なり明瞭ではない。

さらに表5.1に示すように、ジクロロエタン中での頂点電位はモノマー濃度により少しずつ変化し、掃引速度が変わるとピークが不明瞭になることもあり、測定はかなり困難であった。

支持電解質  $Bu_4NClO_4$  と  $Bu_4NBF_4$  はほぼ同じ電位で放電するが  $Bu_4NI$  は約1.0Vで放電し、スタレンなどの酸化液測定には不適當である。またTHFは  $Bu_4NClO_4$

または  $Bu_4NBF_4$  を支持電解質とした系では酸化液を与えない。以上の結果をまとめると酸化電位の順序は次のようになる。

正 ← THF >  $Bu_4NClO_4 \sim Bu_4NBF_4$  > スタレン >  $\alpha$ -メチルスタレン >  $Bu_4NI$  → 負



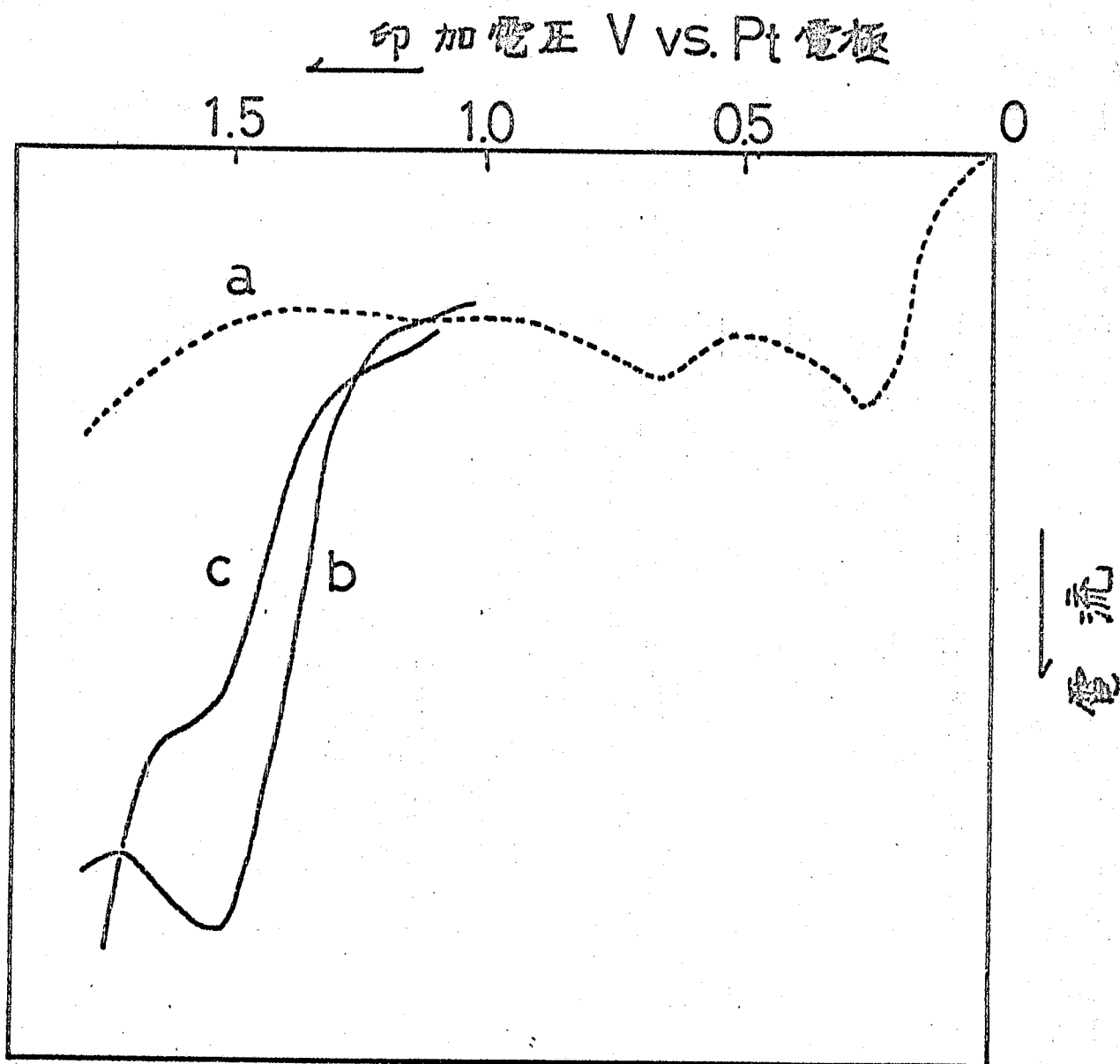


図 5.1  $\alpha$ -メチルstyレン (b), styレン (c) の酸化  
 ホーログラム; 溶媒, ジクロロエタン; 支持電解質,  
 $0.1\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$  (a); 測定温度,  $25^\circ\text{C}$ .

表 5.1 ジクロロイタン中のニスのモノマーの酸化電位<sup>a</sup>

実験番号	支持電解質	モノマー	濃度 , m mol/l	掃引速度 , V/sec	酸化頂点電位 <sup>b</sup> $E_p$ , V
P-3	Bu <sub>4</sub> NC10 <sub>4</sub>	α-メチルスタレン	2.0	0.3	1.53
	"	"	3.8	0.3	1.53
	"	"	5.6	0.3	1.57
P-4	Bu <sub>4</sub> NC10 <sub>4</sub>	THF		0.3	—
P-6	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	スタレン	0.9~7.0	0.3	1.7~1.8
P-7	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	スタレン	3.2	0.5	1.79
		"	4.7	0.5	1.84
P-8	Bu <sub>4</sub> NI	スタレン	1.0~8.7	0.3	—

a. 支持電解質濃度, 0.1 mol/l ; 測定温度, 25°C .

b. 対白金電極 .

ニトロベンゼン中の酸化電位の測定結果を表 5. 2 に示す。ニトロベンゼン中ではジクロロエタン中よりも酸化液ははっきりと現われ、 $\alpha$ -メチルスタレン、スタレン、イソプレン、ブタジエン、イソブチルビニルエーテル、イソブテンについて酸化液を観測することができた。モノマーの還元電位とアニオン重合性の関係ほど明瞭ではないが、モノマーの酸化電位を  $e$  値<sup>2)</sup> と比較すると、負の  $e$  値をもつカチオン重合しやすいモノマーは酸化電位が低く、容易に酸化される傾向がみられた。これに反し、イソブチルビニルエーテルは  $e$  値がかなり負であるのにその酸化電位はより正の値を示し、他のモノマーと傾向を異にする。この原因は明らかではないが他のモノマーが共役系であるのに対し、ビニルエーテルは非共役系であり、 $Q$  値が非常に小さいことに起因するのかもしれない。 $\alpha$ -メチル置換の還元電位におよぼす効果と同様に酸化電位についてもスタレンと $\alpha$ -メチルスタレン、ブタジエンとイソプレンとを比較してみると、いずれも後者の方が酸化電位はより負であり、 $\alpha$ -メチル基の I 効果によるものと考えられる。

さらに THF はカチオン重合するが酸化液を示さず、アニオン重合を容易におこなうメタクリル酸メチルも  $Bu_4NBF_4$  を支持電解質とする系では電解酸化を受けない。以上のポラログラム

表 5.2 ニトロベンゼン中の各種モノマーの酸化電位<sup>a</sup>

モノマー	酸化頂点電位 <sup>b</sup> $E_p, V$	$e$ 値 <sup>c</sup>	$Q$ 値 <sup>c</sup>
$\alpha$ -メチルスチレン	1.64	-1.27	0.98
スチレン	1.74	-0.80	1.00
イソプレン	1.5 ~ 1.7	-1.22	3.33
ブタジエン	1.7 ~ 1.8	-1.05	2.39
イソブチレニルアセテート	1.85	-1.77	0.023
イソブチレン	1.40 ~ 1.48	-0.96	0.033
メチルメタクリレート	—	0.40	0.74
テトラヒドロフラン	—	—	—

a. 支持電解質,  $Bu_4NBF_4$  0.1 mol/l; 掃引速度, 0.3 V/sec;  
測定温度, 25°C.

b. 対白金電極

c. 文献 2

測定の結果 スチレン,  $\alpha$ -メチルスチレン, ブタジエン, イソプレン  
および イソブチルビニルエーテル については 支持電解質よりも  
相対的に低い電位で陽極において直接酸化され、  
カチオン種を生じて重合を開始する可能性が示された。

本章で測定された酸化電位はすべて対白金陰極の  
値である。これについてはジクロロエタンやニトロベンゼンのおよ  
有機溶媒中で白金電極がどれくらい安定か、また再  
現性があるか という疑問が残されている。一般的な  
ポーログラフィーの方法としては標準電極を用いるのであるが  
水溶液 または 水を含む混合溶媒中で測定する場合が  
多く、水を全く含まない有機溶媒中の測定例は少ない。  
標準電極は水溶液中で作られるので もしその水を完全に  
有機溶媒で置換してしまう場合、本当に元の電位を安定  
に示すかどうか問題がある。<sup>3)</sup> そこで本研究では不完全  
ではあるが還元ポーログラフィーのときは水銀電極  
を、酸化ポーログラフィーのときは白金電極を対極として  
ポーログラムを測定した。多くの実験の結果、実験  
毎にや、測定値にずれは見られるが、これらの金属対極

は測定に困難を来す程不安定ではないことがわかった。  
 本研究の場合 これらの値は絶対値としての意味は持たないが、相対値としてそれぞれの反応性と関連づけて議論できると考えられる。

### 5. 3. 2 スチレンの電解カチオン重合

#### 5. 3. 2. 1 ジクロロエタン中での電解重合

前節で述べたようにスチレンやブタジエンは陽極で直接酸化されてカチオン重合を開始する可能性がある。そこでモномерとしてスチレンを選びジクロロエタン溶液中での電解重合を試みた。まず 3. 2. 2 で述べたものと同じ方法を用いて陽極の電流-電位曲線を求めた。その結果図 5. 2 に示すように  $V_1 = 2.0V$  (対白金看視電極) 以下の電位で電解をおこなえば、支持電解質の電解酸化などの副反応を抑制してモномерの酸化反応のみを選択的に起こすことができることが判った。

重合の結果を表 5. 3 に示す。電解中、陰極側は金色の変化はないが、陽極側は通電後直ちに黄色に着色した。約 20 分後には淡赤色になり、以後あまり変化はみられない。カチオン重合においては連鎖移動反応が容易におこることか

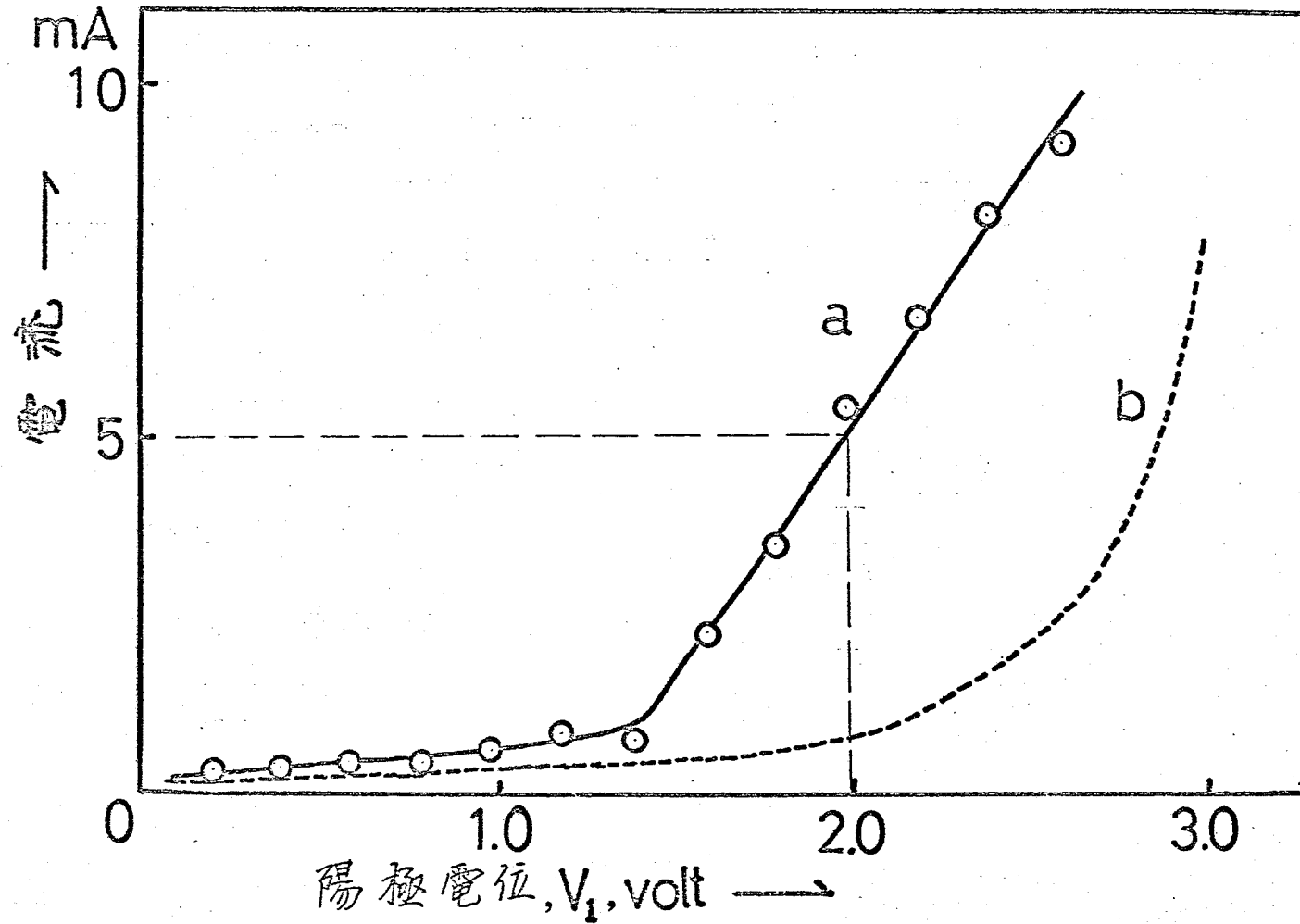


図5.2 ジクロロエタン中のストロンチウムの電流-電位曲線 (a) :  
 濃度, 1 mol/l; 支持電解質,  $\text{Bu}_4\text{N ClO}_4$ ; (b) はストロンチウムを加えない場合;  
 破線で示した電位に制御して電解をおこなった。

表 5.3 シクロエタン中のスチレンの電解重合<sup>a</sup>

実験番号	通電量 mF	重合時間 <sup>b</sup> min	ポリマー収率 %	ポリマー分量 $\times 10^{-3}$	生成ポリマー数 m mol	電流効率 <sup>c</sup> %
60	0.56	0	47	3.0	0.49	89
63	0.078	0	19	3.3	0.18	230
61	0.078	155	42	2.9	0.48	580

a. モномер濃度, 1.0 mol/l; 支持電解質,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  0.1 mol/l;  
電解温度, 重合温度, 室温; 電流, 約 5 mA.

b. 電解に要した時間を除く.

c.  $(\text{生成ポリマー数}) / (\text{通電量}) \times 100$ .



知られているが、このスチレンの電解カチオン重合においても同様の現象がみられる。表5.3の実験番号060と061とを比較すると060の場合は通電時間・通電量共に大きく、その電流効率も89%であるが、一方061では通電時間・通電量共に小さいが、通電後放置することにより、ほぼ同程度の収率でポリマーを得、その電流効率は580%となった。すなわち1つの電子移動により1つのカルボニウムイオンが生成し、カチオン重合が開始されるものとするとき061の場合は平均4.8回の移動反応が起ったことになる。069では通電量・重合時間共に大きく、高収率でポリマーを得ようとしたが、収率は上らず、電流効率は逆に低下していった。これは電解液中の不純物などによる停止反応のためであろう。

### 5.3.2.2 ニトロベンゼン中での電解重合

ジクロロエタン溶液の場合と同様にニトロベンゼン溶液中で電流-電位曲線を求め(図5.3)  $V_1 = 1.5V$  以下の陽極電位で電解をおこなうことにした。ニトロベンゼン中での電解重合の結果を表5.4に示す。電解中、陽極側の見かけの

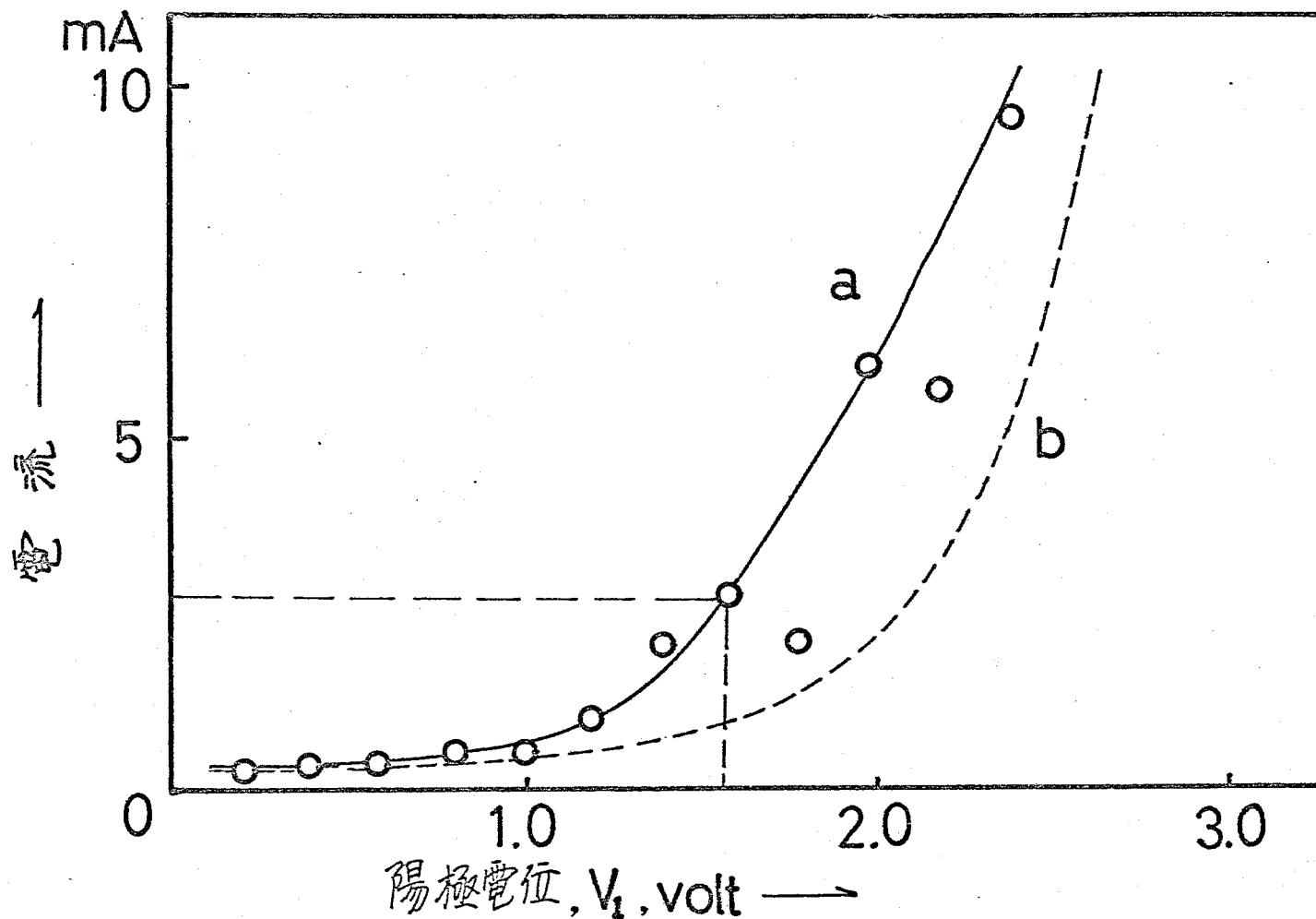


図5.3 ニトロベンゼン中のスチレンの電流-電位曲線 (a);  
 濃度, 1 mol/l; 支持電解質,  $Bu_4NClO_4$ ; (b)はスチレンを加えない場合;  
 破線で示した電位に制御して電解をおこなった。

表 5.4 ニトロベンゼン中でのスチレンの電解重合<sup>a</sup>

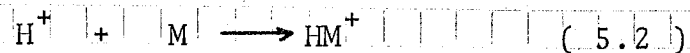
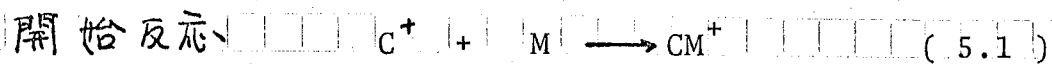
実験番号	通電量 mF	重合時間 <sup>b</sup> min	ポリマー収率 %	ポリマー分子量 $\times 10^{-3}$	生成ポリマー数 m mol	電流効率 <sup>c</sup> %
67	0.56	180	48	3.5	0.43	77
76	0.099	80	47	3.8	0.38	380
79	0.078	25	25	4.1	0.19	240
75	0.063	50	35	4.6	0.24	380
73	0.051	40	18	5.3	0.11	210

a. モノマー濃度, 1.0 mol/l; 支持電解質,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  0.1 mol/l;  
電解温度, 室温; 電流, 2~5 mA.

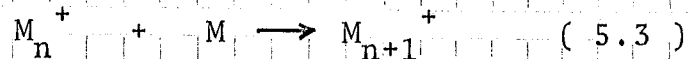
b. 電解に要した時間.

c.  $(\text{生成ポリマー数}) / (\text{通電量}) \times 100$ .

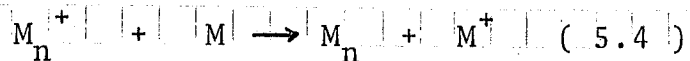
変化はほとんどないが、陰極側では通電開始と共にニトロベンゼンのアニオンラジカルと考えられる茶色の析出物が陰極板上より陰極液中へ溶け出していくのが見られた。067と068の収率、電流効率などを比較してみると、ジクロロエタン中の電解カチオン重合と同様に連鎖移動反応がおこっていることがわかる。さらに反応機構を検討するため電解の条件を変化させて動力学的な取扱いをおこなった。一般にカチオン重合の素反応は次のように考えることができる。



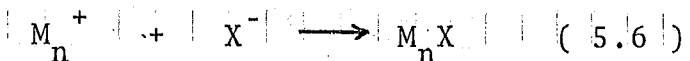
生長反応



移動反応



停止反応



電解カチオン重合の場合、陽極において直接  $M^+$  が生成すると

考えると式5.1の反応で  $k_1 [C^+] [M] = I (F/l.min.)$

とおくことができる。(ただし  $I$  は電流の強さを  $F/l.min.$  の

単位であらわしたものを) 式 5.2 の フロトン は 移動反応 (5.5) により生成すると考えられるが 過塩素酸はニトロベンゼン中でスチレンの重合を開始しないという報告があることから式 (5.2) は無視できるであろう。<sup>4)</sup> また式 5.5 は一種の停止反応と考えるもよい。以上のことから次の式 5.7 が成立する。

$$d[M_n^+]/dt = I - k_t[M_n^+] \quad (5.7)$$

$$\text{これを解くと} \quad [M_n^+] = I / k_t (1 - e^{-k_t \cdot t}) \quad (5.8)$$

$$\text{ここで} \quad -d[M]/dt = k_p[M_n^+][M] \quad (5.9)$$

であるとして 5.8 を 5.9 に代入して式を解くと

$$\ln([M]_0/[M]) = k_p/k_t \cdot I (t - 1/k_t - 1/k_t \cdot e^{-k_t \cdot t}) \quad (5.10)$$

定常状態仮定をすれば式 5.7 の左辺 = 0 とおいて

$$[M_n^+] = I / k_t \quad (5.11)$$

(5.9) に代入して解くと

$$\ln([M]_0/[M]) = k_p/k_t \cdot I \cdot t \quad (5.12)$$

$t \cdot k_t \gg 1$  ならば式 5.10 は 5.12 と一致し、

$$\ln([M]_0/[M]) \propto I \cdot t \quad (5.13)$$

となる。

一方  $I \gg k_t \cdot [M_n^+]$  , すなわち停止反応が開始反応速度(電流の強さ)に比べて十分遅く、無視できる場合は、式

$$\begin{aligned} 5.7 \text{ は } \quad d[M_n^+] / dt &= I \\ [M_n^+] &= I \cdot t \quad (5.14) \end{aligned}$$

式 5.9 に代入して 解くと

$$\ln([M]_0 / [M]) = 1/2 \cdot k_p \cdot I \cdot t^2 \quad (5.15)$$

$$\text{すなわち } \ln([M]_0 / [M]) \propto I \cdot t^2 \quad (5.16)$$

実際の実験値について 5.13 と 5.16 のどちらの式が成立するか。

グラフに示したのが 図 5.4 である。  $\log [M]_0 / [M]$  を  $t$  に対してプロットすると曲線となり式 5.13 は成立しない。

特に  $t$  の中で  $i$  を変える条件下ではその測定値は曲線からも大きくずれてしまう。これに対して  $\log [M]_0 / [M]$  を  $t^2$

に対してプロットすると、やはりつきがあるが、ほぼ直線に近い関係が得られ、式 5.16 が成立することを示している。

かえれば、この系での停止反応速度は開始反応速度(電流の強さ)に比べて、無視できるくらい小さい。図 5.4 の直線の傾きから  $k_p$  の値を試算してみると

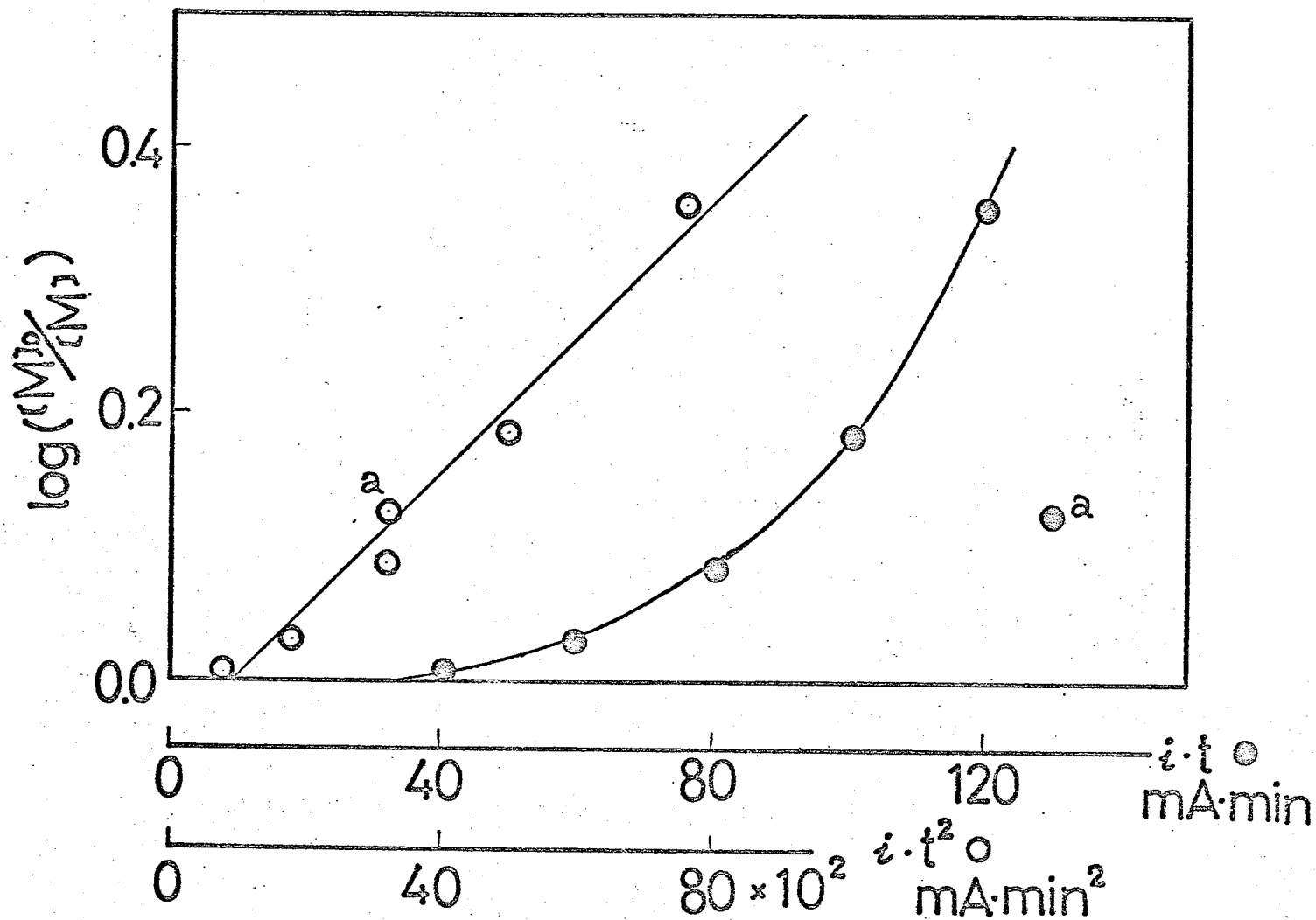


図5.4 スチレンのカチオン重合における1次プロット  
 ; 溶媒, ニトロベンゼン; 支持電解質,  $Bu_4NClO_4$ ; 電流の強さ, 2mA  
 aのみ 5mA; 電解温度, 室温.

$$k_p \cdot I / (2)(2.3) = 1.1 \times 10^{-4} \quad (\text{min}^{-2})$$

上式に電解時における電流の強さ  $I = 4.2 \times 10^{-5} \text{ (F/min.l)}$

( = 2.0 mA / 30 ml )

を代入して  $k_p = 12 \text{ l/F.min} = 0.2 \text{ l/mol.sec}$

という値が得られる。この値はジクロロエタン中で Funt<sup>5)</sup>

が得た  $1.5 \text{ l/mol.sec}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) に比べてかなり小さいが

測定値は室温下で求めたものであり、正確なデータではない

ので、ここではこれ以上の議論はできない。

### 5.3.2.3 陽極液による重合

ジクロロエタンやニトロベンゼン溶液中でスチレンの酸化ホーログラムが得られ、支持電解質よりも負の電位で酸化

されることがわかり、特にニトロベンゼン溶液中では過塩素

酸によるスチレンの重合は起らないと報告されていることから、スチレン

の電解カチオン重合における開始反応は移動反応に

よる再開始反応は別としてモイマーから陽極への電子の直接的

な移動によるスチリルカチオンの生成と考えてきた。この点

についてさらに検討するためモイマーの非存在下で空電解をお

こなす。その陽極液にスチレンを加えて重合を試みる。表5.5

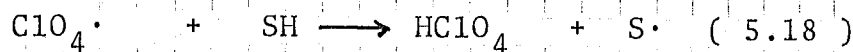
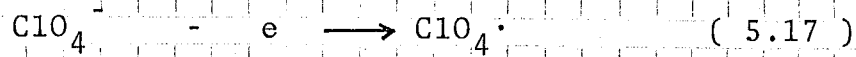


表5.5 陽極液によるスチレンの重合<sup>a</sup>

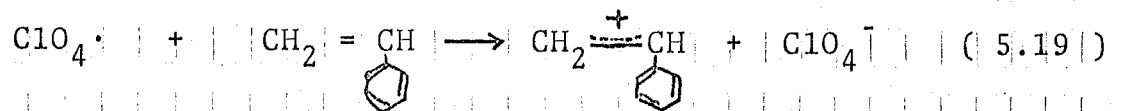
溶媒	ポリマー収率 %	ポリマー分量
ジクロロエタン	75	$4.4 \times 10^3$
ニトロベンゼン	47	$2.7 \times 10^3$

- a. 支持電解質,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ , 0.92g; スチレンを  
加えずに 0.51 mF 通電後, 陽極液を取出し,  
これにスチレンを加えて 1 時間重合させる.

に示すように 電解重合とほぼ同様にポリスチレンが得られた。  
 これは過塩素酸イオンの酸化によりラジカル,  $\text{ClO}_4\cdot$ , が  
 生成し, このラジカルが溶媒より水素原子を引き抜き, 過塩  
 素酸を生じ, そのプロトンによりスチレンのカチオン重合が開  
 始されるものとも考えることもできる (式 5.17, 5.18)。しかし  
 しかし上にも述べたようにニトロベンゼン中では過塩素酸によるスチ  
 レンのカチオン重合は起こらないという報告<sup>4)</sup>が正しいとするとこの  
 考え方はニトロベンゼン溶液の場合には成立しない。



ニトロベンゼン中には生成した過塩素酸ラジカルが残存して、  
 スチレンと電荷移動反応をおこしてカチオン重合が開始される  
 (式 5.19)とも解釈できるが、過塩素酸ラジカルがかなりの



時間、ニトロベンゼン中で安定に存在しないと (5.19) の反応は  
 おこり得ず、この解釈にも難点がある。

## 5. 4 まとめ

スチレン、ブタジエン、ビニルエーテルなどカチオン重合性のモノマーについて酸化ポラログラムが得られ、モノマーから陽極への電子移動によるカルボニウムイオンの生成とそれによるカチオン重合の可能性が示唆された。それぞれのモノマーの酸化電位とカチオン重合反応性とが比較検討され、より負の酸化電位を示すモノマーが反応性に富んでいることがわかった。ポラログラフィーの結果を基にニトロベンゼンおよびジクロロエタンを溶媒としてスチレンの電解カチオン重合をおこない、実際にポリマーを得ることができた。ニトロベンゼン中でのスチレンの電解カチオン重合について速度論的考察をおこなった結果、開始反応の速度は電流の強さに等しく、これらの系中では停止反応は開始反応に比べてその速度が無視できる程度のものであるとすれば、納得のいくものであることがわかった。ポラログラフィーの結果からはモノマーから陽極への電子の直接移動によりカチオン重合が開始されると推察されるが、電解後、陽極液を放置しておくと連鎖移動反応により、さらに重合が進行し、電解アニオン重合で見られるような通電量と生成ポリマー

数との間の化学量論的關係は見出せなかつた。またモノマーを含まない系を電解酸化した後、モノマーを加えると、直ちに重合することから電子の直接的移動ではなく、電解酸化により生成したプロトンによるカチオン重合の開始も考えられ、直接電子移動による電解カチオン重合の実験的証拠は十分には得られなかつた。この問題については第7章でさらに詳しく検討する。

## 文 献

- 1) S. Nakahama, K. Hashimoto, and N. Yamazaki, Polymer J. 印刷中 (1973).
- 2) L. J. Young " Polymer Handbook " Interscience Publishers, New York, N.Y. 1966, p II-341.
- 3) 三角省三, "非水溶液反应" 化学增刊 44, p 131
- 4) D. C. Pepper and P. J. Reilly, Proc. Roy. Soc., A291, 41 (1966).
- 5) B. L. Funt and T. J. Blain, J. Polymer Sci., A-1, 8, 3339 (1970).

## 第6章 電解酸化によるテトラヒドロフランの重合<sup>1)</sup>

### 6. 1 はじめに

第5章において電解酸化によりスチレンのカチオン重合がおこることを明らかにしたが、生長末端がオキソニウムイオンである環状エーテル（特にテトラヒドロフラン）の開環重合も同様に陽極酸化により開始されることがわかったので、その重合の動力学的解析、陽極における重合開始機構、電流効率などについて検討し、考察した。すでに THF が  $(C_2H_5)_3O \cdot PF_6$  のようなオキソニウムイオンにより、無溶媒中で重合し、リビングポリマーを生じることは知られているが、<sup>2)</sup> この電解系においても同様にリビングポリ-THF が生成することがわかった。前章で述べたように連鎖移動反応がおこると、通電量と生成ポリマー数との間にはいわゆる電気分解の Faraday の法則は成立しなくなる。しかし本章で述べる THF の電解重合のようにリビングポリマーを生成する系では、連鎖移動反応がおこらず、通電量と生成したポリマーの数との間の比例関係を論ずることができた。

## 6. 2 実験

### 6. 2. 1 THFの電解重合

電解は図6.1に示すようなセル中、 $0^{\circ}\text{C}$ でおこなった。あらかじめ支持電解質、 $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 、を1.37gセルに入れ、10時間以上高真空下( $<10^{-4}\text{mmHg}$ )で脱気、乾燥する。40mlのTHFを管Eに入れ、 $\text{LiAlH}_4$ を加えてよく脱水し、液体窒素で凍結脱気を3回くりかえし、セルへ蒸留仕込みする。Fの部分を融封してセルを真空ラインからとりはずし、支持電解質を十分溶かした後、セルのブリッジの部分を利用して陽、陰両極に均等に液が入るようにする。所定の時間通電した後、セルを逆に倒して陽極液だけをアンプルB中に入れる。Cの部分で融封した後、アンプルは恒温槽中で $30^{\circ}\text{C}$ に保ち所定の時間重合する。アンプル中の液を大過剰の水の中に入れつつ速いスピードでホリマーを沈殿させる。得られたホリマーはベンゼンに溶かして、凍結乾燥し、収量、分子量などを測定した。分子量はベンゼン中 $30^{\circ}\text{C}$ の粘度測定法では

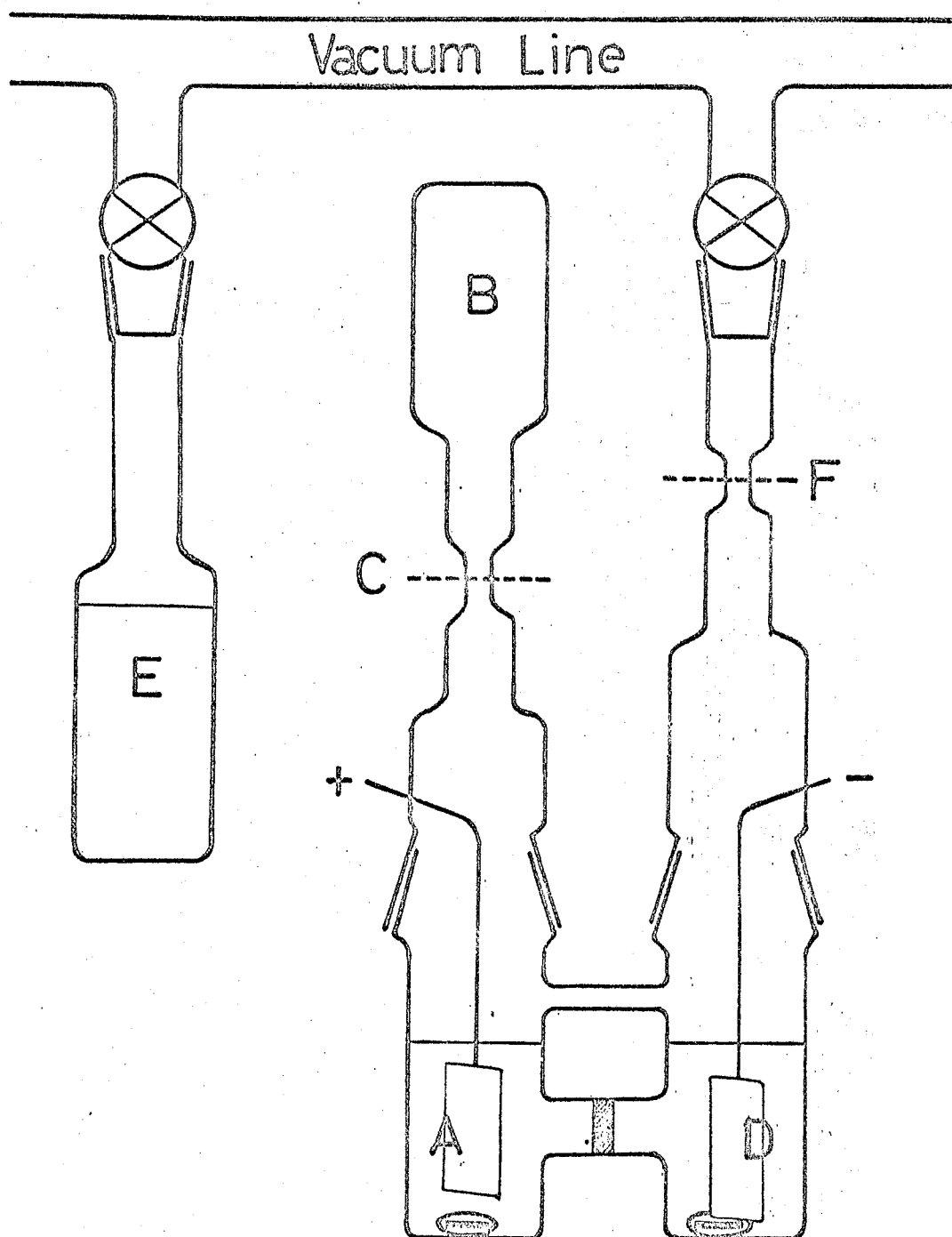


図 6.1 THF 電解重合の装置; A, 陽極室; B, 重合用  
アンフル; D, 陰極室; E, THF.



ゲルパーミエーションクロマトグラム (GPC) から計算して求めた。

粘度式は 6.1 式を用いた。

$$[\eta] = 131 \times 10^{-5} M^{0.60} \quad (6.1)^3$$

## 6. 2. 2 ポリ-THF 中のアルデヒド基の定量

次節で述べる重合開始機構についての知見を得るため、ポリ-THF 中に含まれるアルデヒド基の定量を次のようにしておこなった。まずサンプルのポリTHFをTHFに溶かし、大過剰の水中に注ぎ、再沈殿させた後、エーテル抽出により、エーテル不溶の支持電解質、 $Bu_4NClO_4$  をポリマーから分離する。このポリマーをもう一度ベンゼン溶液から凍結乾燥した後、THFに溶かし、過剰の2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を加え、室温で一晩放置する。反応を十分進行させた後、ポリマーを凍結乾燥し、40~100 mg を精秤して 5.0 ml のTHFに溶かし、GPCの分子量分布の測定と同時に各フラクションの紫外吸収スペクトルを測定し、360nmにおいてアルデヒド基と反応して生じるヒドラジンの量を測った。図 6.2 に示したように、ヒドラジンの

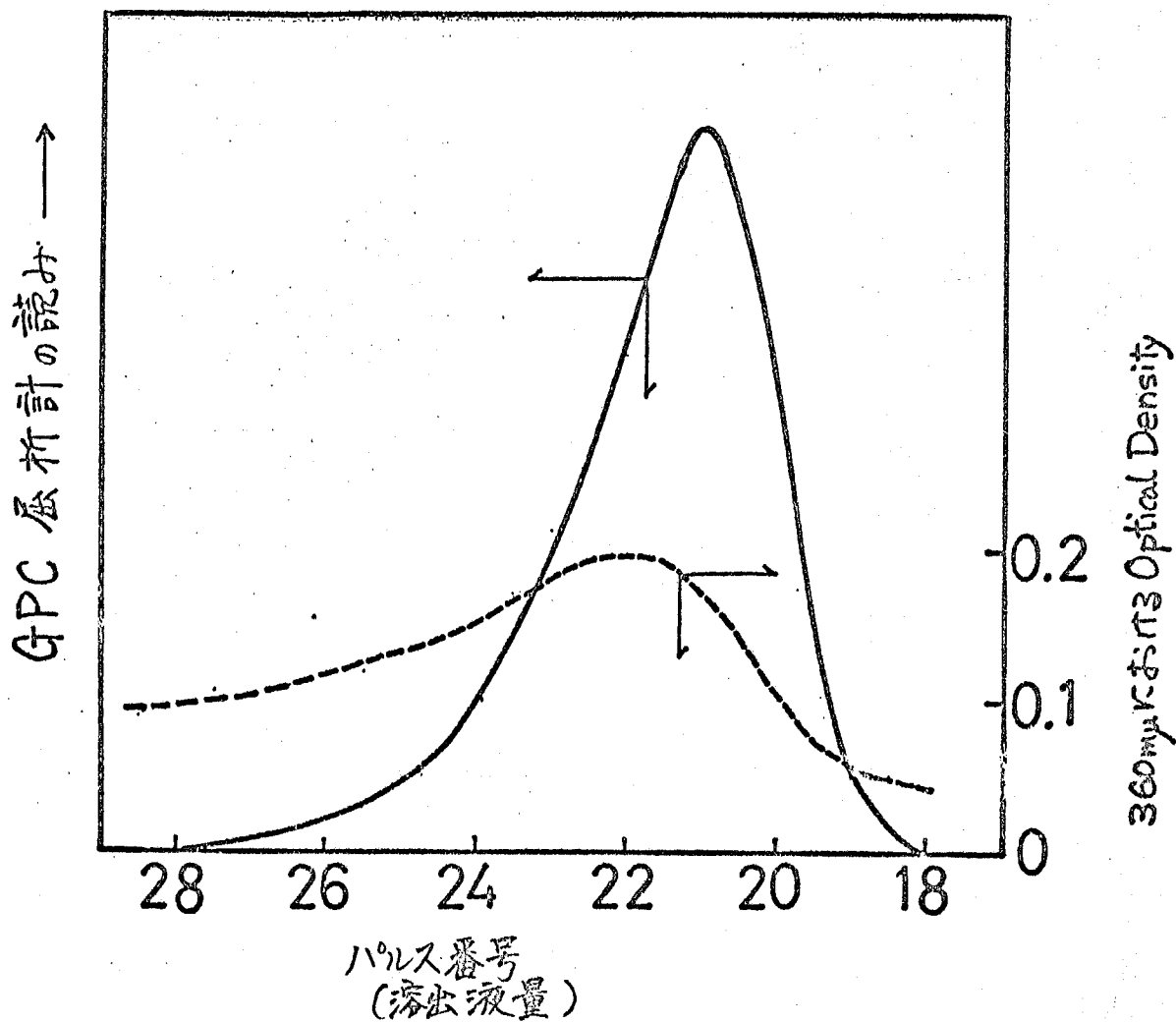


図6.2 2.4ジニトロフェニルドラジンを処理したポリTHFのGPC  
と各フラクションの360μmにおける Optical Density.  
(表6.1 参照)

表 6.1 電解により生成したポリTHF中に含まれるアルデヒド基の定量<sup>a</sup>

実験番号	ポリマーの 分子量 $\times 10^{-4}$	360 m $\mu$ K おける吸光度	アルデヒド基の 濃度 $\times 10^5$ mol/l	ポリマーの 濃度 $\times 10^4$ mol/l	アルデヒド基を もつポリマーの 割合 %
135	0.93	0.47	0.20	3.7	5
136	1.5	0.01	0.1	2.5	0
137	1.8	0.29	1.3	4.4	3

a 重合の条件。(その他の条件は表 6.4 に示す)

実験番号	重合時間 hr	通電量 mF	陽極液の体積 ml
135	3.0	3.7	60
136	5.0	3.0	60
137	20.0	1.1	20

濃度とポリマー濃度は分子量に対してほぼ同じような曲線を与え、ポリマー中に若干のアルデヒド基が存在することを示している。ヒドラゾンの濃度曲線はポリマー自身によるバックグラウンドがあり、表6.1に示したアルデヒド基の濃度はその分だけ補正されている。ヒドラゾンの検量線はDNPHと*m*-ブチルアルデヒドから生成するヒドラゾンにより  $1 \sim 8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  の範囲で作製した。表6.1に示したアルデヒド基の濃度は多少ばらついているが、これは主としてポリマーによるバックグラウンドの補正の際に生じたもので、重合の条件に左右されるものではないようである。

### 6. 2. 3 ポリ-THF中の-OH基の定量<sup>4)</sup>

アルデヒド基の定量の場合と同様に精製したポリマーを精秤してベンゼン溶液とし、これにホスゲンを通じて十分反応させた後、アスピレーター減圧下に溶液を濃縮し、同時に溶液中のホスゲンを除く。生成したクロロホルムをアルカリで加水分解し、水酸基と当量生成する塩素イオンを硝酸銀水溶液で帯位差滴定する。結果は表6.2に示した。

表 6. 2 電解により生成したポリTHF中に含まれる水酸基の定量

実験番号	ポリマーの分子量 $\times 10^{-4}$	水酸基の濃度	
		m eq OH/ g 測定値	計算値 <sup>a</sup>
7	1.28	0.18	0.16
8	1.49	0.13	0.13

a. 1本のポリマー鎖当り 2つの水酸基をもつとして計算した値.

表 6. 3 THFの電解重合における支持電解質の効果<sup>a</sup>

実験番号	支持電解質	通電量 mF	重合時間 hr	収率 <sup>b</sup> %
15	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	2.0	65	0
17	Bu <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub>	1.2	20	26

a. 重合の他の条件は表 6. 4 に示した.

b. メタノール不溶分のポリマー収率.

### 6. 3 結果と考察

まず支持電解質として  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  を用いて THF 中で電解をおこなうと、表 6. 3 に示すように過塩素酸塩の場合に陽極からホリ THF が得られた。電解をおこなっている間陰極側は全く変化が見られないが陽極側は通電開始と共に黄色に着色し、時間がたつにつれて暗褐色に変化する。この色の変化は  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  共に同じである。しかし  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  を支持電解質とした場合、メタノールに不溶なポリマーは得られなかった。  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  の場合は陽極液を  $30^\circ\text{C}$  に保つと徐々に粘度が高くなり、約 5 時間で系は固まって流動性がなくなる。ポリマーをメタノール中に沈殿させて取り出したが収率の再現性が悪かった。これは低分子量のポリマーが溶解するためと考えられ、以後の実験では沈殿剤として水を用いた。

図 6. 3 に収率の経時変化を示す。カチオン触媒による THF のリビング重合の場合と同様に、時間と共に平衡モномер濃度に漸近する曲線をえがいている。Dreyfuss

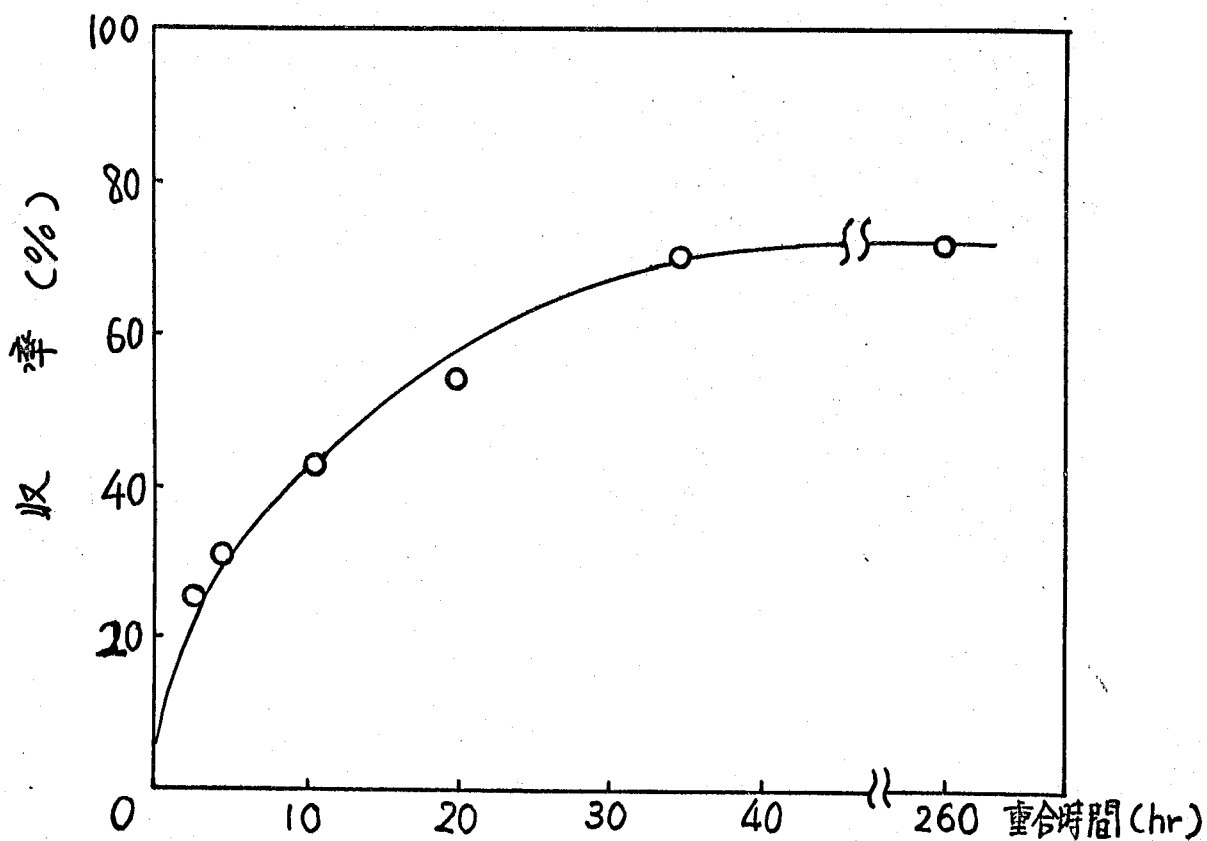


図 6.3 THF の電解重合における収率の経時変化：  
通電量約  $5 \times 10^{-3} \text{ F/mole THF}$ ；他の条件は表 6.4  
に示した。

らによれば<sup>5)</sup> 30°C における平衡モリア-濃度は 3.69 mol/l であり、無溶媒での平衡ホリア-転化率は 70.2% となり実験の結果とよく一致する。重合開始反応が生長反応に比べて十分速く、停止反応が無視できるとすると、この重合反応速度は次のように与えられる。

$$-d[M]/dt = k_p [P^*] \{ [M] - [M]_e \} \quad (6.2)$$

ここで  $[P^*]$  は生長末端の濃度、 $[M]_e$  は平衡モリア-濃度である。式 6.2 を解くと式 6.3 が得られ、

$$\ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} = k_p [P^*] \cdot t \quad (6.3)$$

通電量が一定で、 $[P^*]$  を一定と見なせる場合は式 6.3 の左辺の値を重合時間、 $t$ 、(電解は 0°C でおこなわれ、0°C での重合速度は非常に遅いので、電解に要した時間は無視して、陽極液をアンフルに入れ、30°C で放置した時間を重合時間とし。) に対しプロットすると、直線が得られ、式 6.3 が成立することを示している(図 6.4)。一方図 6.5 に示されるようにホリア-の収率と分子量とは比例関係にある。以上のことからこの THF



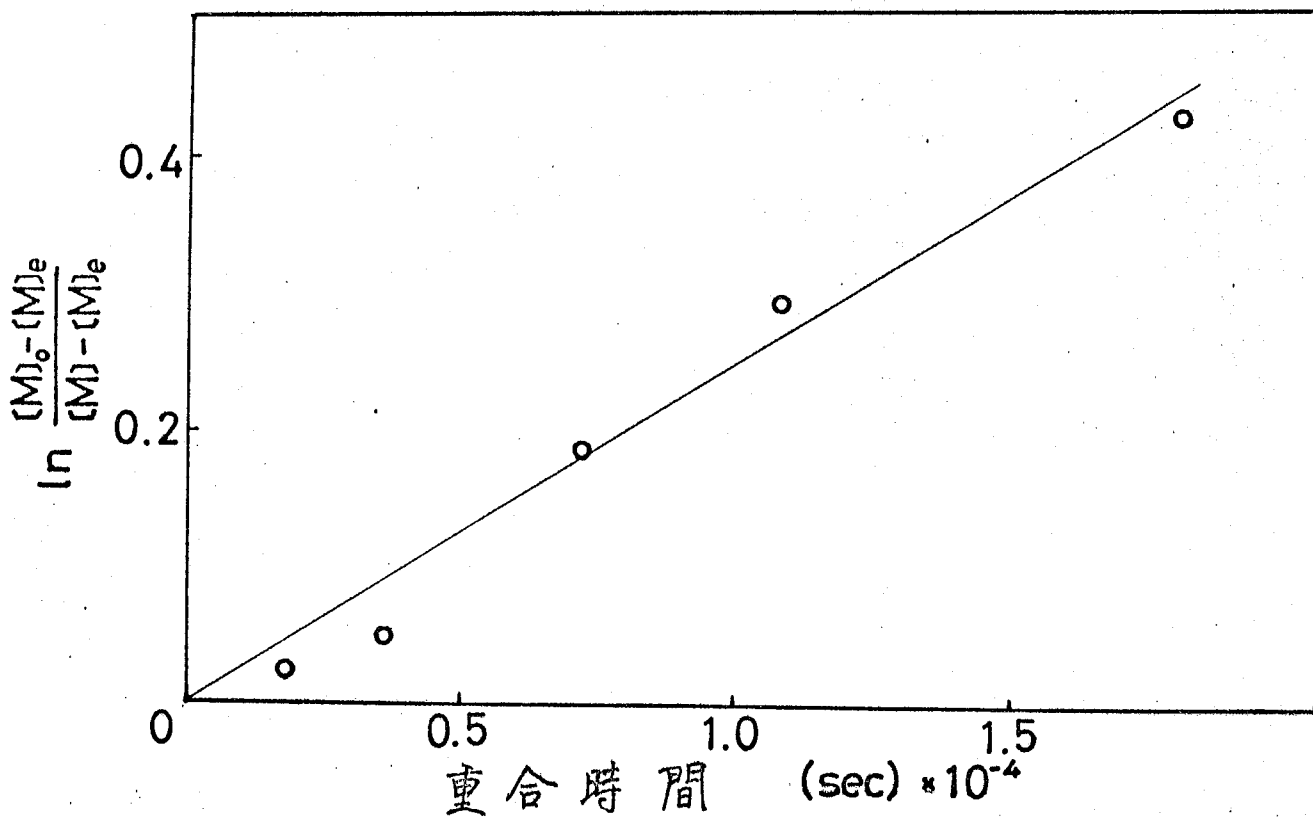


図 6. 4 THF の電解カチオン重合における 1 次プロット。  
電解の条件は表 6. 4 参照。

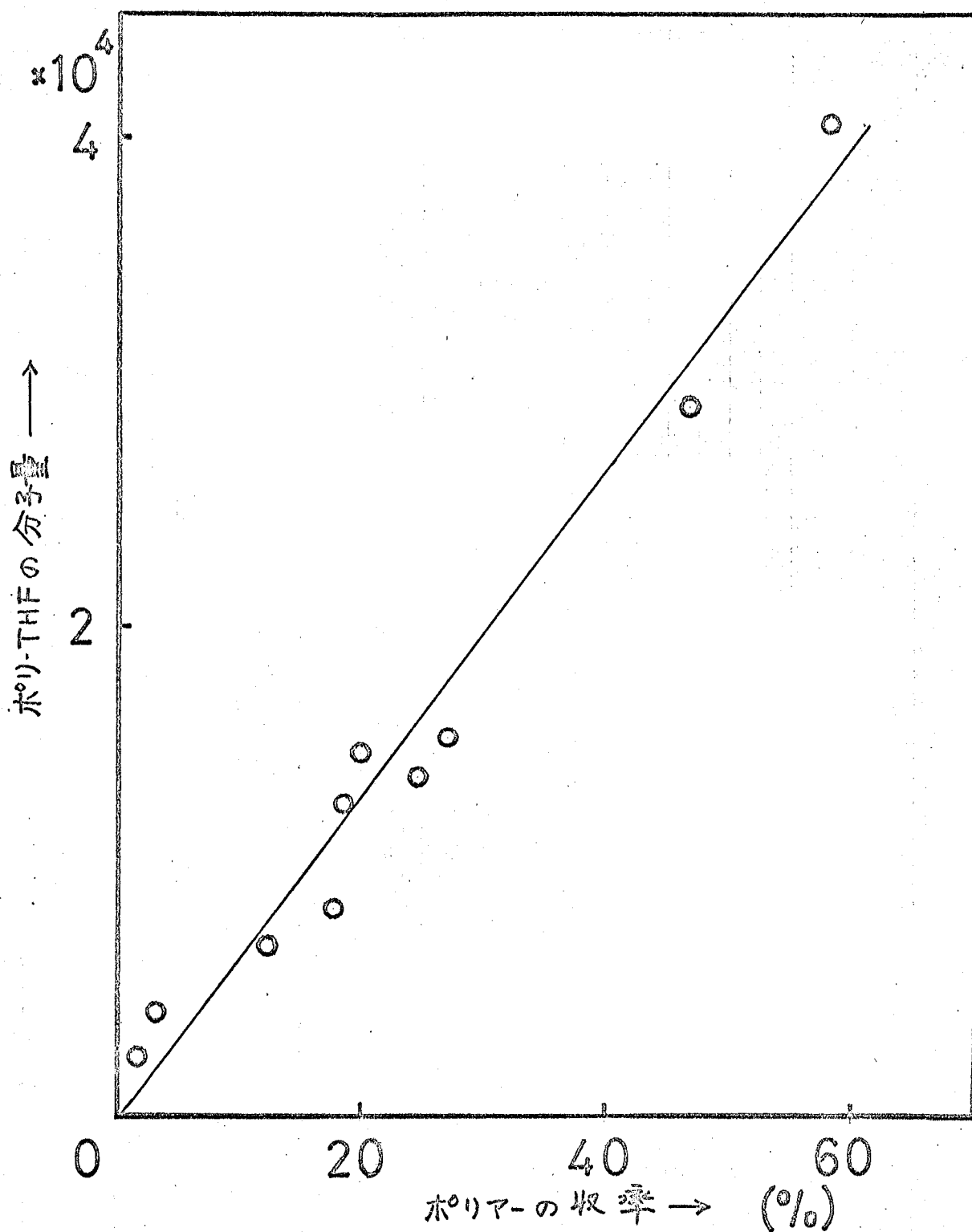


図 6.5 THF の電解カチオン重合における収率と分子量の関係。

の電解系においてリビングホリマーが生成していると考えられる。そこで1コの活性末端が1コの電子移動によって生成すると仮定すれば、生長末端の濃度は式6.4で表わされる。

$$[P^*] = E_f \cdot \frac{Q}{V} \quad (6.4)$$

ここで  $E_f$  は電流効率、 $Q$  は通電量、 $V$  は系の体積である。式6.4を6.3に代入して式6.5が得られる。

$$\ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} = (k_p \cdot E_f) (Q \cdot t / V) \quad (6.5)$$

もし電解の条件に対して  $k_p$  や  $E_f$  が影響を受けないとすれば、式6.5の左辺の値を  $Q \cdot t / V$  に対してプロットすれば直線が得られるはずである。実験の結果は図6.5に示すように直線を与え、電流密度が高い場合や、傾きが大きくなるがこれは電流効率が増すためと考えられる。電流密度が一定の場合、電流効率は別途に式6.6により求められ、その値は表6.4に示すように重合時間中 20~24% でほぼ一定である。

$$E_f = \left[ \frac{\text{収量}}{M_n} / \text{通電量} \right] \times 100 \quad (6.6)$$

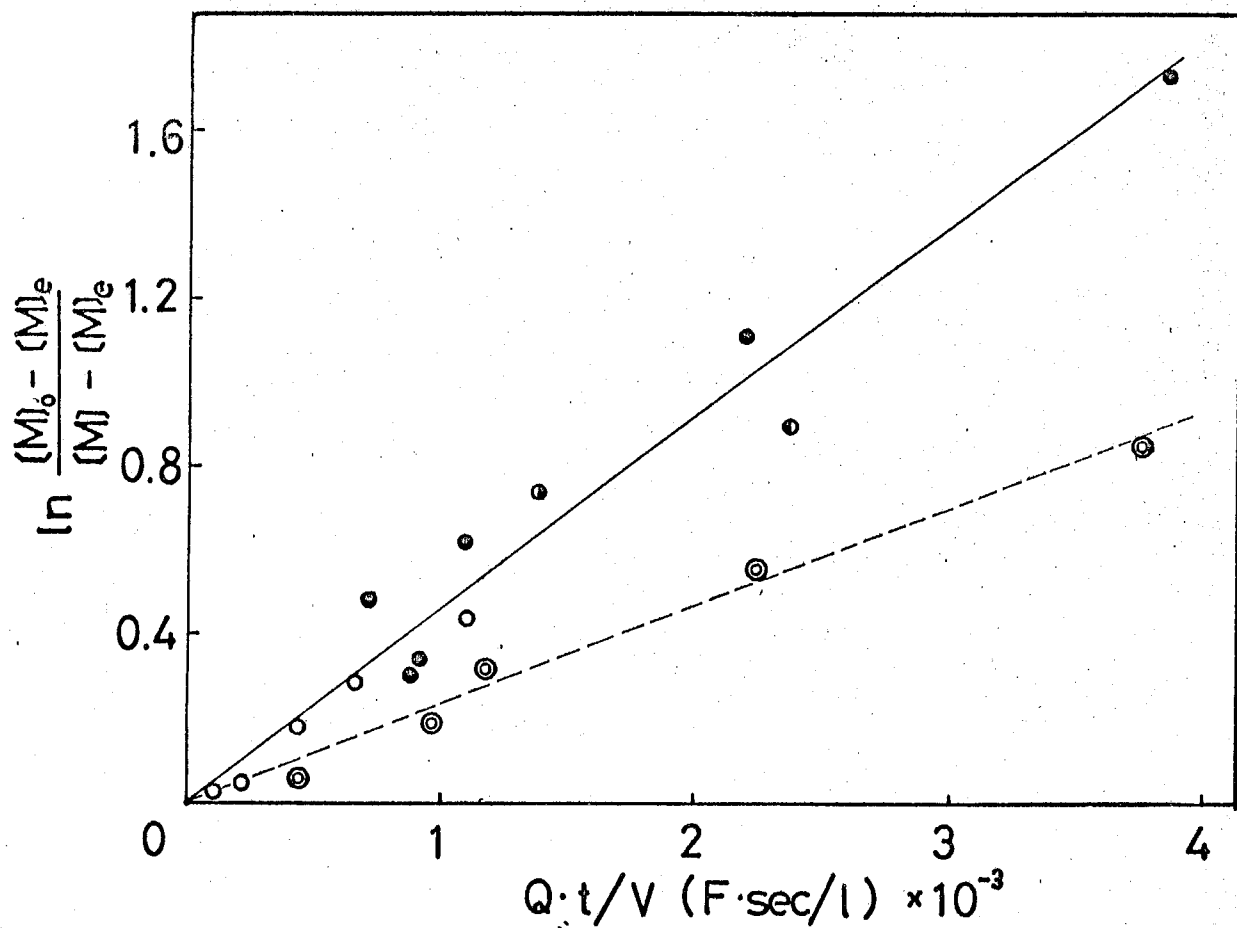


図 6.6 THFの電解カチオン重合における1次プロット;

$\ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M]_0 - [M]}$  と  $\frac{Q \cdot t}{V}$  の関係; ● 0.16 mF, 1 mA/cm<sup>2</sup>;

○ 0.30 mF, 1 mA/cm<sup>2</sup>; ● 1.2 mF, 1 mA/cm<sup>2</sup>; ○ 3.7 mF,

1 mA/cm<sup>2</sup>; ◎ 0.75 mF, 0.5 mA/cm<sup>2</sup>.

表 6.4 THF の電解重合<sup>a</sup>

実験番号	仕込み THF 量 , g	重合時間 <sup>b</sup> , hr	ポリマー収率 , %	ポリマーの分子量 <sup>c</sup> $\times 10^{-4}$	生成ポリマー数 , mol $\times 10^4$	電流効率 <sup>d</sup> , %
32	15.9	3	27	1.6	2.8	24
28	17.4	10	47	2.9	2.8	24
23	19.9	20	58	4.1	2.8	24
25	16.3	35	68	4.7	2.4	20
21	17.9	260	70	5.1	2.4	20

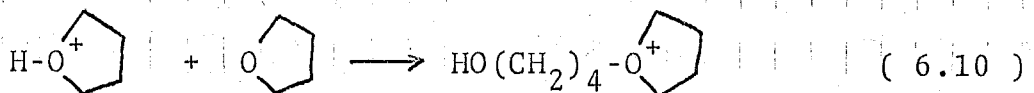
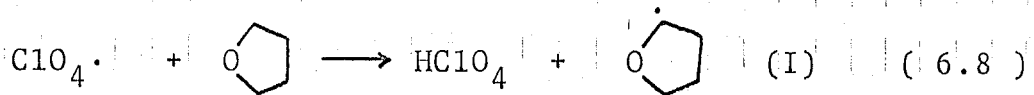
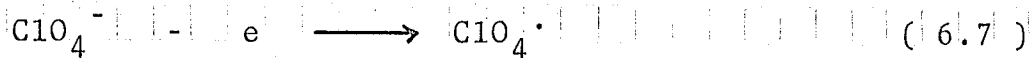
a. 電解の条件, 槽電圧 90~110 V; 電流 5~8 mA; 温度, 0°C; 通電量, 1.2 mF; 支持電解質, Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 1.37 g.

b. 電解後, 陽極液を 30°C に放置した時間.

c. GPC 測定から求めた.

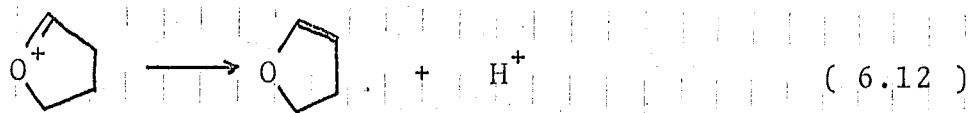
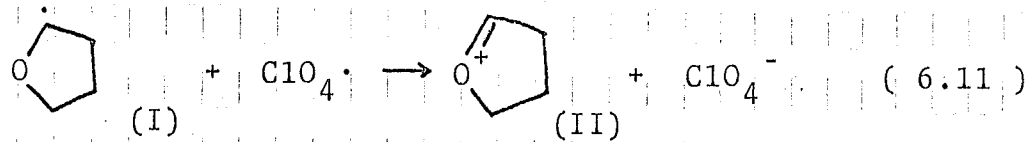
d. 収量 / 分子量 / 通電量  $\times 100$ .

次に陽極反応、重合開始反応の機構について考察した。メタノール中でTHFを陽極酸化すると $\alpha$ -メキシテトラヒドロフランが生じることが報告されており、その反応機構はまだ明確ではないが庄野らによれば、一応エーテル酸素の非共有電子対の陽極酸化によるカチオンラジカル生成を経由していると推定されている。<sup>6)</sup>しかし第5章において述べたようにTHFはポラログラフ測定において酸化液を与えなかったことから、THFが直接陽極酸化を受けカルボニウムイオンまたはオキシニウムイオンを生じるとは考え難い。そこで考え得る陽極における反応は次のように表わされる。



過塩素酸イオンは陽極酸化を受けて過塩素酸ラジカルを

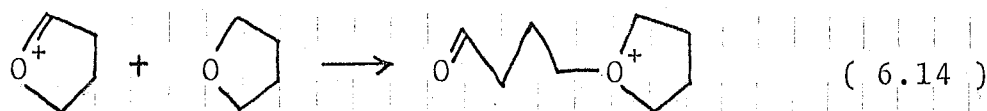
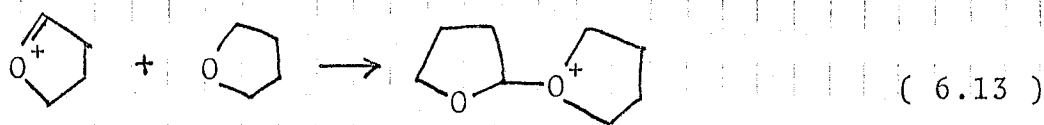
生成する。(式 6. 7) この反応については Maki らの ESR による研究がすでに報告されている。<sup>7)</sup> 過塩素酸ラジカルの生成については陽極反応によるラジカル重合に関連して第 8 章で述べる。陽極酸化により生成した過塩素酸ラジカルは THF から水素原子 (おそらく  $\alpha$ -水素と考えられる) を引きぬき、THF ラジカルと過塩素酸を生じる (式 6. 8)。以下式 6. 9, 10 に示すようにプロトンにより THF の重合が開始される。THF ラジカル [I] はさらに過塩素酸ラジカルによる酸化を受けてカチオン [II] を生じるかもしれないが (式 6. 11)、Dreyfuss らによれば [II] は THF のカチオン重合を開始せず、プロトンを放出してデヒドロフランを生成する (式 6. 12)。<sup>8)</sup>



フランまたはデヒドロフランのカチオン重合により生成するポリマーは褐色に着色しているといわれているが、<sup>8)</sup> この THF

の電解重合系でも陽極液は褐色を呈することから式 6.11 および 6.12 の反応を経てテトロフランが生成しているかもしれない。このような陽極酸化による THF の重合機構を確かめるために、次のような 4 つの実験をおこなった。

- (1) 重合が過塩素酸のプロトンにより開始され、水で停止しているものとする。ポリ-THF の両末端には水酸基があるはずである。電解で得られたポリ THF の水酸基を定量した結果、表 6.2 に示すように 1 コのポリマー中に 2 コの水酸基があるとして計算した値とよく一致した。
- (2) もしカチオン〔II〕が THF の重合を開始できるとすると式 6.13 および 6.14 に示すようにアルデヒド基またはアセタール基がポリマー末端に結合しているであろう。<sup>9)</sup>



前節で述べたように、ポリ-THF 中のアルデヒド基はヒドラジンと反応させてヒドラゾンとし、GPC によりポリマーをフラクシ



ネーションの後、紫外スペクトルにより定量した。表6.1  
に示すように全ポリマー中の数パーセントだけがアルデヒド  
基を持っていることがわかったが、この段階ではアルデヒド基  
が式6.14により生じたのか他の反応によるものかはは  
っきりしない。

(3) 式6.9, 10に示されるようにプロトンによりTHF  
の重合が開始され、数万の分子量のポリマーが得られる  
とすれば、過塩素酸そのものによっても同様の重合が  
おこるはずである。一方Meerweinらは過塩素酸を触  
媒としたTHFの重合では液状ポリマーが得られるのみで  
あると報告している。<sup>10)</sup> この点を明らかにするため過塩素  
酸カリと濃硫酸から得られる十分脱水された過塩  
素酸によるTHFの重合を試みた。その結果は  
表6.5に示したように高分子量のポリマーが得られ、  
電解重合の場合と同様に反応時間と共にポリマー  
の収量と分子量は増大した。

(4) 式6.7, 6.8において生成するラジカル  
種を確認するため陽極液についてESRの測定をおこ

表 6.5 過塩素酸による THF の重合 <sup>a</sup>

実験番号	仕込み THF , g	重合時間 , hr	ポリマー収率 , %	ポリマーの分子量 <sup>b</sup> $\times 10^{-4}$
138	3.83	16	6.0	0.7
139	7.22	20	8.7	0.8
140	6.02	28	15	1.8
141	4.07	65	30	2.7
142	3.46	116	49	2.2
143	7.07	185	62	4.3

a. 重合温度, 30°C; 十分に脱水した反応混合物 (THF -  $\text{HClO}_4$ ) を真空中 6.2 のアンポルに分け, それぞれの重合時間後に過剰の水で処理してポリマーをとり出した。

b. GPC 測定から求めた。

なったが、ラジカル種が不安定で消滅してしまっただけか  
シグナルは観測できなかった。次に式6.7において  
生じる過塩素酸ラジカルにより、ラジカル重合が開始  
されるならば、陽極酸化による過塩素酸ラジカルの生成  
を推定することができ、THFの重合の場合も同様に  
過塩素酸ラジカルを生成しているであろう。そこでメチル  
メタクリレートとアクリロニトリルの等モル混合物に  
 $Bu_4NClO_4$  を溶解させ、電解した結果を表6.6に  
示す（これらの結果については第8章でもう一度触  
れる）。陰極側からはアクリロニトリル含量の高い黄色  
のポリマーが得られ、これは陰極で開始されたアニオン  
共重合によるものと考えられる。一方陽極側からは  
少量の白色ポリマーが得られ、アクリロニトリルの  
含量は34%でラジカル共重合による値とよく一致  
した。以上の結果からTHFの電解カチオン重合  
は式6.7~6.10により示される反応を通じて進行  
していると考えることができる。

## 6. 4 まとめ

ポリマーの収率-分子量の比例関係、動力学的考察などから THF- $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  系の電解酸化により陽極側にリビングポリ-THFが生成することがわかった。ポリマーの末端基の分析、過塩素酸による重合、および MMA-AN の電解共重合の結果などから THF の電解重合についてのメカニズムを一心説明することはできぬが、生成ポリマー数は通電量に比例することは判ったものの、電流効率が低く、それらの関係を十分明確にすることはできなかった。電極反応、電流効率については前章のステレンの陽極における直接的カチオン開始反応と合せて、第7章で述べる。

## 文 献

- 1) S. Nakahama, S. Hino, and N. Yamazaki, *Polymer J.* 2, 56 (1971).
- 2) P. Dreyfuss and M. P. Dreyfuss, *Advances Chem. Ser.* ( ACS ) No. 91, p 335 (1969).
- 3) K. Kurata, H. Utiyama, and K. Kumade, *Makromol. Chem.*, 88, 281 (1965).
- 4) D. G. Bush, L. J. Kunzelsauer, and S. H. Merrill, *Anal. Chem.*, 35, 1250 (1963).
- 5) M. P. Dreyfuss and P. Dreyfuss, *J. Polymer Sci.*, A-1, 4, 2179 (1966).
- 6) T. Shono and Y. Matsumura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 2803 (1969).
- 7) A. H. Maki and D. H. Geske, *J. Chem. Phys.*, 30, 1356 (1959).
- 8) M. P. Dreyfuss, J. C. Westfahl, and P. Dreyfuss, *Macromolecules*, 1, 437 (1968).
- 9) A. Ledwith and C. Fitzsimmonds, " *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers* " Part 1, J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist, Ed., Interscience Publishers, New York, N. Y. 1968 p394.
- 10) H. Meerwein, D. Delfs, and H. Morschel, *Angew. Chem.*, 72, 927 (1960).

第 7 章 電解酸化によるカチオン直接開始重合<sup>1)</sup>

## 7. 1 はじめに

第 5 章においてモノマー類の酸化ポ-ラログラフ-によりモノマーから陽極へ直接電子が移動する、いわゆるカチオン直接開始の可能性が示唆された。しかし連鎖移動反応がおこるために、見かけの電流効率 $100\%$ をこえてしまい、通電量と生成ポリマーとの間に化学量論的關係（すなわち電気分解の Faraday の法則）を見出すことはできなかった。第 6 章においては陽極酸化により THF のカチオンリビングポリマーが生成することが示された。この場合は連鎖移動反応が無視できるため、通電量と生成ポリマーとの間には比例關係が成立したが、電流効率は低かった。さらに THF 自身ポ-ラログラム測定において酸化波を示さないため、直接開始によるカチオン重合の可能性はないと考えられよう。以上二つの結果を組み合わせるとオレフィンと THF の混合物をモノマーとすることにより、オレフィンに対してまず陽極上においてカチオン直接開始反応がおこり、次に

THFへと連鎖が生長し、リビングポリマーを生成することが想定される。本章では予備実験としてのスチレン-THF- $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 系およびイソブテン-THF- $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 系の電解重合の結果を基に、オレフィン類として1,1-ジフェニルエチレン, スチルベン,  $\alpha$ -メチルスチレンを支持電解質として $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ を用いてカチオン直接開始による重合を試みる。

## 7. 2 実験

### 7. 2. 1 電解重合

第6章で述べたものと同じ装置を用いて重合をおこなう。支持電解質は予備実験では  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  を用いたが、陽極酸化に対して  $\text{ClO}_4^-$  イオンよりも  $\text{PF}_6^-$  イオンの方が安定であるといわれており<sup>2)</sup>、以後の実験には  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  を用いた。図7.1に示したように電解後の陽極液はいくつかのアンフルに分けて取り出した。電解温度と重合温度とは予備実験を除いて全て  $0^\circ\text{C}$ 、所定の反応時間後に開封してポリマーを取り出した。ポリマーの処理法は第6章の方法に準じておこなった。

### 7. 2. 2 オレフィン類の酸化ポーログラフ

この実験で用いた 1,1-ジフェニルエチレン (DPE)、スチルベン、および  $\alpha$ -ナチルスチレンの酸化ポーログラムを第5章で述べたものと同様の方法で測定した。測定条件は次のとおりである。溶媒 (THF) 20 ml, 支持電解質 ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ )  $0.1 \text{ mol/l}$ , 掃引速度



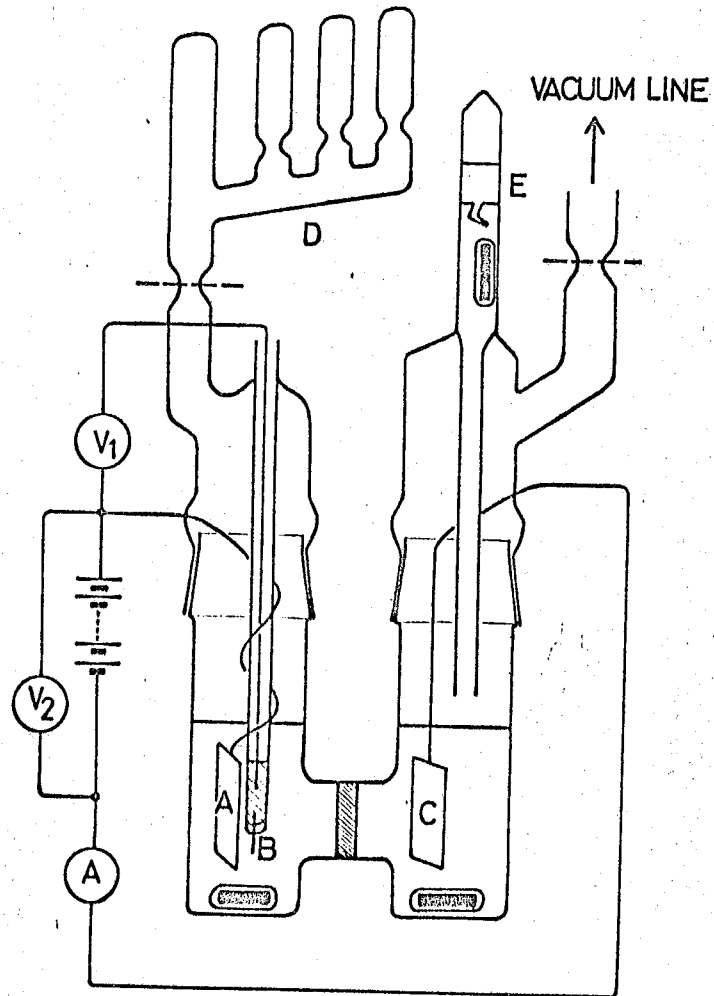


図 7.1 カチオン直接開始重合用電解セル；  
 A, 陽極；B, 白金看視電極；C, 陰極；  
 D, 重合用アンフル；E, オレフィン (DPE または  
 $\alpha$ -メチルスタレン)。

0.5 V/sec, 掃引範囲 0 → 2.5 V, 測定温度 0°C,  
テトラメチルアンモニウム塩下。

### 7. 2. 3 酸化電位の規制

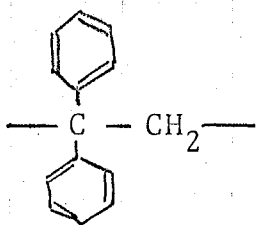
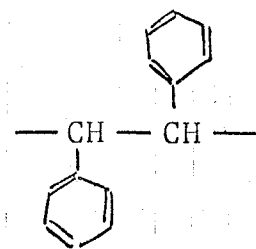
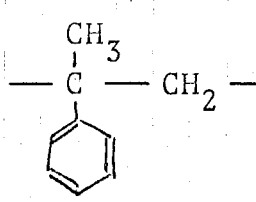
第5章で述べたようにビニルモノマーの電流-電位  
曲線を測定し、支持電解質の放電を抑制し、モノマーのみが  
陽極酸化されるように看視電極と陽極との間の電位差  
を制御しながら電解をおこなった。

### 7. 2. 4 生成ポリマーの解析

オレフィン類がポリTHFに化学結合していることを  
確認するため、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) と  
紫外線分光光度計を併用してポリマーを解析した。  
オレフィンの濃度をポリマーの濃度に対して相対的に高  
めるために、重合温度を低く、重合時間は短かくして  
低分子量のポリマーを得た。得られたポリマーは未反応  
のモノマーを多く含んでおり、その分離・精製が困難な  
ため、そのままでは収量を正確に知ることができなかった。  
そこで GPC によりポリマー部分と未反応モノマーとを分離し、

検量線により未反応モノマーの含有量を決定し、ポリマーの収量を補正し、GPCにより分子量別に фракショネーションされた各溶液について 220~290  $m\mu$  の範囲で紫外スキャンを測定し、表 7-1 に示すように DPE, スタルバン, および  $\alpha$ -メチルスタレン単位のモデル化合物としてそれぞれ ジフェニルタン, 1,2-ジフェニルエタン, およびクワンを用い、各分子吸光係数と  $\lambda_{max}$  を決定した。これらの値を用いてポリマー中に含まれるオレフィンの濃度を計算し、GPC の曲線と一緒にプロットすると図 7, 7~9 に示すようになり、ポリマーの濃度と比較することにより、ポリマー中に何単位のオレフィンが化学結合しているかを知ることが出来る。

表 7.1 モデル化合物の分子吸光係数<sup>a</sup>

オレフィンの単位	モデル化合物	$\lambda_{\max}, m\mu$	$\epsilon$
	diphenylethane	262	620
	bibenzyl	262	515
	cumene	253	165

a. THF 中で測定.

## 7. 3 結果と考察

### 7. 3. 1 オレフィン類の酸化ポーログラフィー

DPE と スチルベン の 酸化液 を 同時に 測定 した 例 を 図 7. 2 に 示す。 DPE の 酸化液 は スチルベン の それ に 比べて 負で、ピークが明瞭にあらわれる。一方スチルベンの酸化液はより正で、支持電解質の分解電位に近いため、ピークは不明瞭である。各頂点電流とモイラー濃度との間には比例関係が見られ、2つの酸化液がそれぞれのオレフィンの陽極酸化によることを裏付けているが、それが1電子酸化、2電子酸化のいずれであるかは明らかではない。オレフィンの濃度と頂点電位の関係は濃度が高くなるにつれ、やや正にシフトする傾向があるが、ほぼ一定と見なすことができる(表7. 2)。DPEと $\alpha$ -メチルスタレンの酸化液を一緒に測定した例を図7. 3に示す。DPEの酸化液は明瞭であるが、 $\alpha$ -メチルスタレンのピークは観察できなかった。しかし $\alpha$ -メチルスタレンの濃度を高くするにつれ、2.5V近辺の酸化電流の値は増大し、この付近に

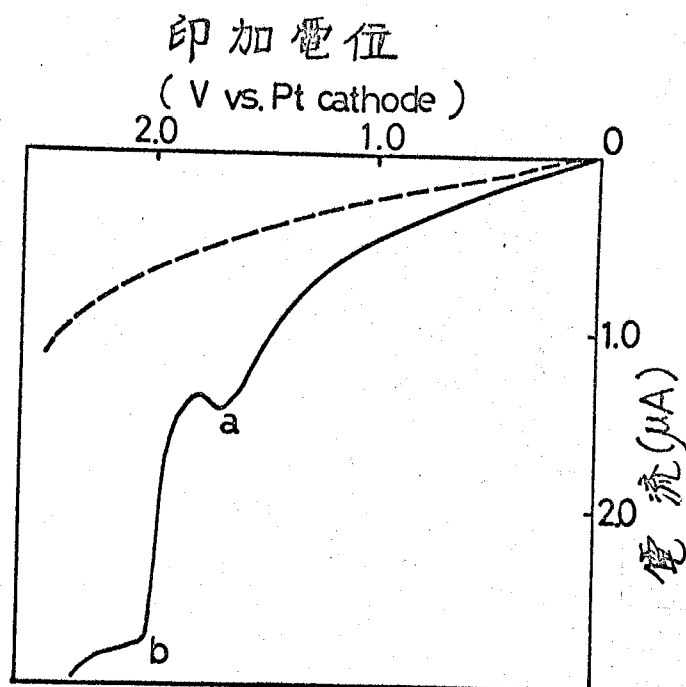


図 7. 2 1・1 ジフェニルエチレンおよび $\alpha$ スチレンの  
 酸化ホ-ログラム ; 溶媒, THF ; 支持電解  
 質,  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ; 測定温度,  $0^\circ\text{C}$  ; オシロ  
 ホ-ログラフ, PE-20, (柳本製) を使用 ; 破線  
 はオレフィンの存在しない場合, a は DPE b は  
 $\alpha$ スチレンによるピーク。

表 7.2 1,1ジフェニルエチレン, スチルベン の濃度と酸化電位<sup>a</sup>

モノマー	濃度 mol/l, $\times 10^4$	酸化頂点電位 <sup>b</sup> $E_p, V$
1,1ジフェニルエチレン	0.34	1.70
	0.68	1.69
	1.4	1.69
	2.7	1.69
	5.4	1.71
t-スチルベン	0.36	2.01
	0.72	2.03
	1.4	2.08
	2.9	2.08
	5.7	2.14

- a. 溶媒, THF; 支持電解質,  $Bu_4NPF_6$  0.1 mol/l;  
掃引速度, 0.5 V/sec; 酸素雰囲気下で測定.
- b. 対白金電極.

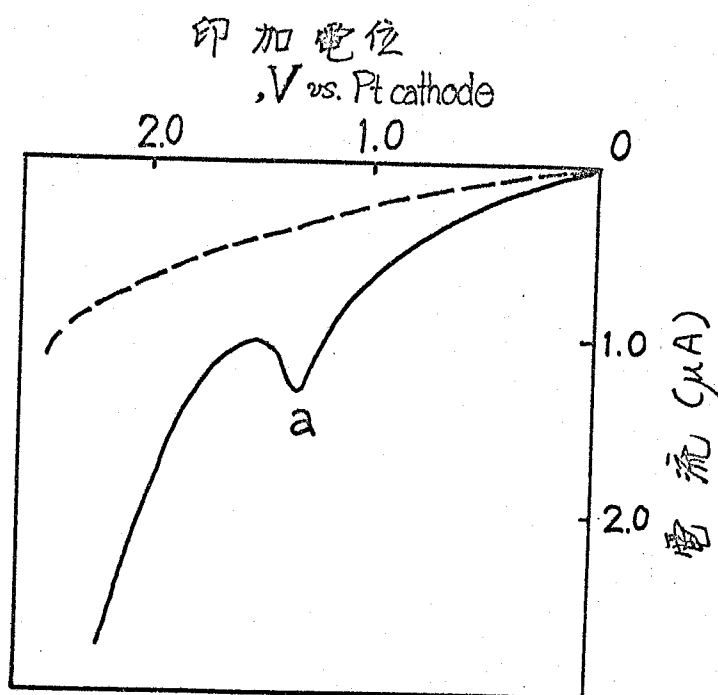


図 7.3 1,1-ジフルオリエチレンおよび  $\alpha$ -メチル  
 スチレンの酸化ポーラログラム; 測定  
 条件は図 7.2 に示した: 破線はオ  
 レフィンの存在しない場合, 又は DPE の酸  
 化ピーク,  $\alpha$ -メチルスチレンの酸化ピークは見られ  
 ない.



$\alpha$ -メチルステレンの酸化液があるものと考えられるが、支持電解質の分解電位に近いため、区別して観察することができなからなのである。以上 オレフィン類の酸化電位の順序は



となり 電位規制してオレフィンを優先的に陽極酸化し、支持電解質の陽極酸化分解を抑制するためには DPE が最も適当であると考えられる。

電解重合の際、電位規制をおこなうため、実際の電解系について、電流-電位曲線を第5章で述べた方法により測定すると図 7.4, 7.5 に示すようになる。これからも DPE の方がステルベンよりも容易に陽極酸化されることがわかる。電解重合は破線で示した陽極電位に規制しながらおこなった。

### 7.3.2 ステレン (イソブテン) - THF - $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 系の電解重合

THF -  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  電解溶液にステレンまたはイソブテンを加えて電解した場合、生成したポリマー数

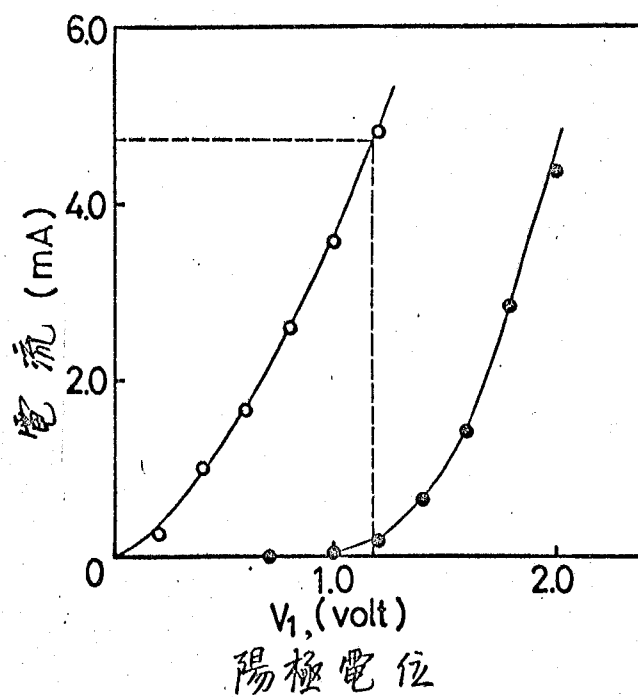


図 7. 4 1,1ジフルエチレン-THF- $Bu_4NPF_6$ 系の電流-電位曲線 —○—, —●—は DPEの存在しない場合, 測定温度  $0^\circ C$ .

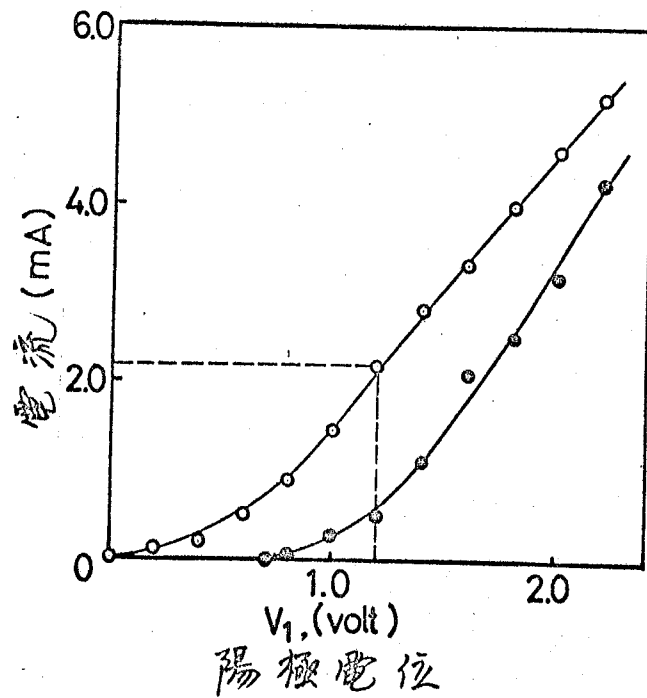


図 7.5 スチルベン-THF- $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 系の  
電流-電位曲線 ○—, ●—は  
スチルベンの存在しない場合; 測定温度,  
 $0^\circ\text{C}$ .

を通電量に対してプロットすると図 7.6 に示すような直線が得られ、スチレンやイソブテンを加えない場合に比べて加える場合は傾きが大きくなる。いかえれば電流効率が著しく増大したことを示している。これはスチレンやイソブテンを加えた場合と加えない場合とでは陽極における反応が異なることを示唆している。すなわち、オレフィン類を加えない時は第 6 章で述べたようにまず陽極酸化により生成した過塩素酸ラジカルが水素原子をひきぬき、生じた過塩素酸のプロトンにより THF の重合が開始される。一方スチレンやイソブテンを加える場合は過塩素酸イオンが陽極酸化を受けるのではなく、スチレンやイソブテンが優先的に酸化されてカルボニウムイオンを生成し、これが THF を攻撃して重合が開始されると考えられる。前者の場合、陽極反応から重合開始に至る間に、不安定なラジカル種を経由するため、副反応により、ラジカル種が崩壊し、プロトンが定量的には生成せず、電流効率が低いのであろう。また、この場合、

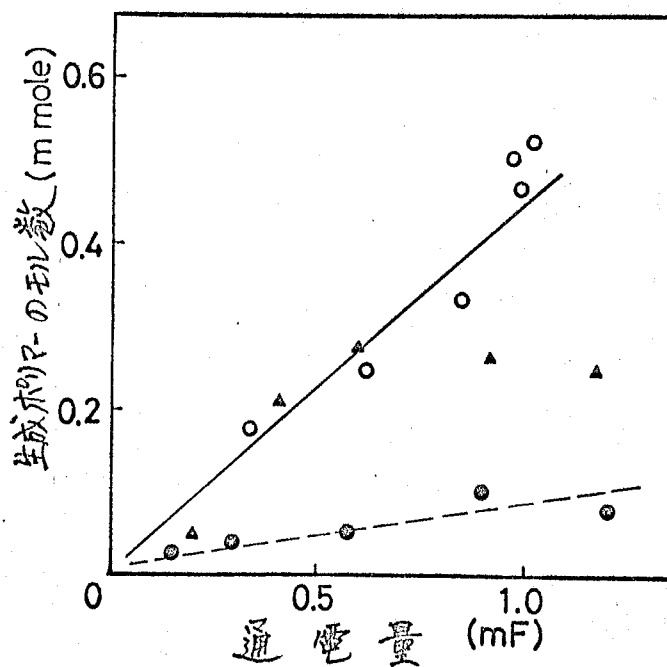


図 7.6 イソブテン(またはスチレン)-THF- $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 系の電解重合における生成ポリマー数と通電量の関係;  
 ●, THF; ○, THF-イソブテン; ▲, THF-スチレン; 電解温度,  $0^\circ\text{C}$ ; 重合温度,  $30^\circ\text{C}$ .

陽極液は通電と共に暗褐色となるが、この呈色は過塩素酸ラジカルにより式 6.11, 6.12 を経由して生成したデヒドロフランの重合によるものと考えられる。スチレンやイソブテンを加えた系では陽極液は明らかに淡黄色を呈するのみであり、陽極反応では過塩素酸ラジカルはほとんど生成せずオレフィンが酸化されていることを暗示している。これらの予備的な実験の結果からオレフィンの陽極酸化によりカルボニウムイオンが生成し、これによりさらにTHFのリビング重合が進行するいわゆる電子の直接的移動によるカチオン重合の可能性が示された。

電子の直接的移動によるカチオン開始反応をおこなうために THF -  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  - DPE, - スチルベン, および  $\alpha$ -メチルスチレン系の定電位電解をおこない、得られたポリマーは GPC を用いて解析した。通電を始めると陰極液は直ちに青色となり、その後赤色に変わる。これはジフェニルエチレンのカルバニオンが生成したことによると考えられる。スチルベンや  $\alpha$ -メチルスチレンの場合も同様に

陰極液が赤色に着色した。陰極側に生成したこれらのカルバニオンがガラスフィルターを通して陽極側へ移動し、カチオン生長末端と反応して重合を停止することも考えられるが、見かけの液の移動は全くなく、通電を止め陽極液を分離後、実質的に重合が進行することからこの停止反応はほとんど無視できる程度である。

### 7. 3. 3 THF- $Bu_4NPF_6$ -ジフェニルエチレン系の電解重合

電解により生成したポリマーのGPC曲線を図7.7に示す。この曲線は標準のポリエチレンオキサイドを用いて分子量-elution vol.の検量線を作り、これを用いてx軸のポリマー濃度をg/l単位からmole/l単位に換算したものである。ポリマーの分子量分布曲線とポリマーに含まれていると考えられるジフェニルエチレン(DPE)単位の濃度曲線は非常に似ており、最大となる位置もよく一致している。各フラクションの紫外スペクトルは図7.8に示すように、典型的な孤立したベンゼノイドの微細構造を示しており、DPEの二重結合が開いてポリマーに結合していることを示唆している。図7.7は

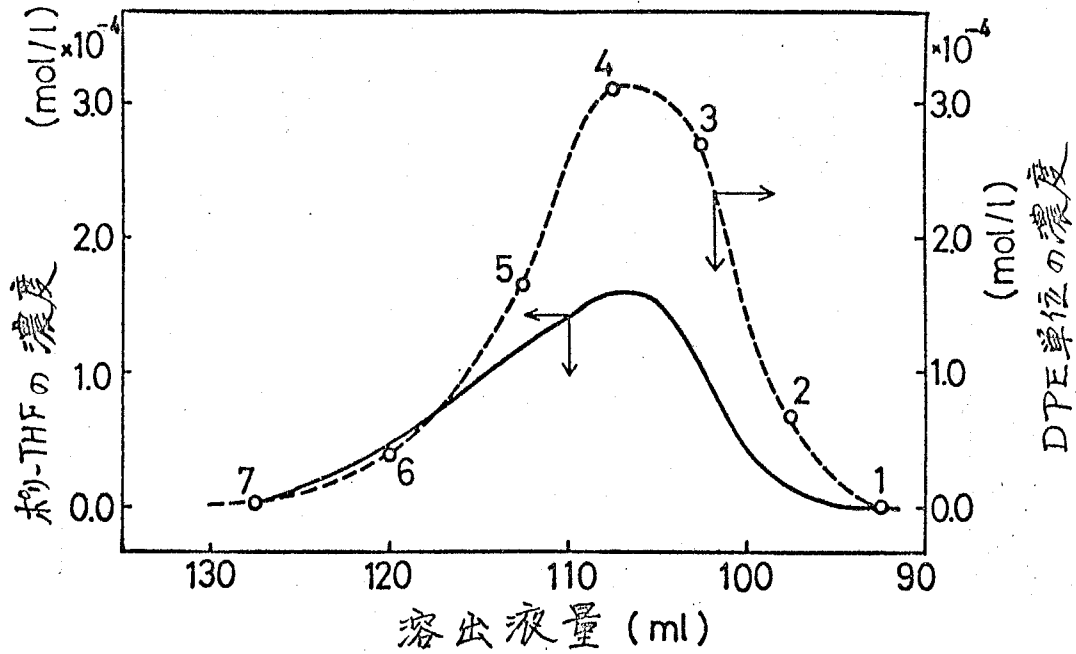


図 7.7 DPE-THF- $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 系の電解重合により生成したポリマーのGPCと各フラクションのDPE単位の濃度；溶媒, THF；流速 1.0 ml/min；  
 ---○---に付した番号は図 7.8のUVスペクトルの番号に相当する。



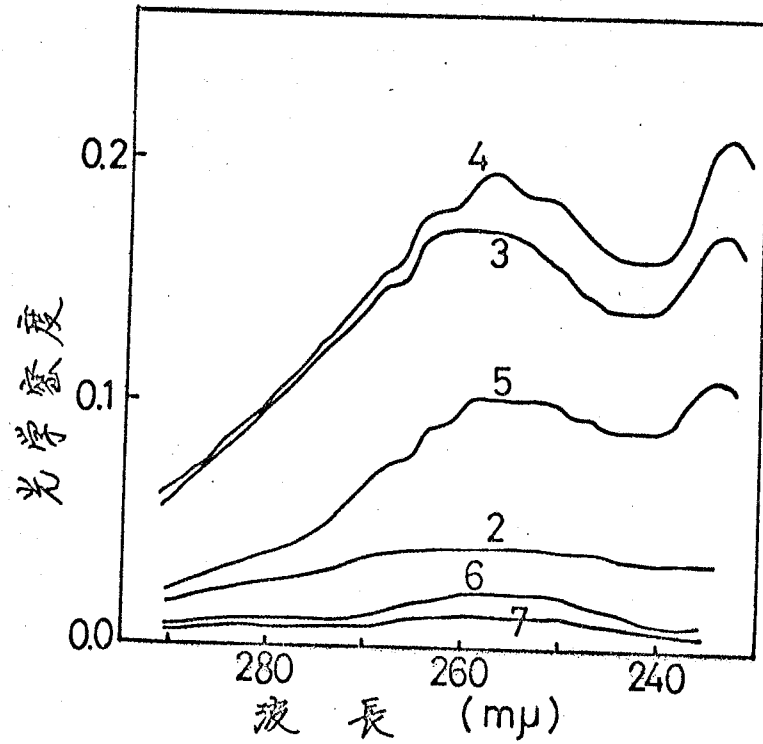


図 7.8 GPC により分子量別に分割した  
各フラクションの紫外スペクトル;  
番号は図 7.7 に示れているものと対応  
している。

ポリマーおよびDPEのモノマー単位の濃度を同じ目盛で示してあるので図から明らかなようにポリマー中に結合しているDPE単位の数は1~2個と考えられる。曲線全体を積分して得た平均値を表7.3に示す。電流密度を変えても電流効率やDPE単位が結合している数などにはあまり影響を与えないことがわかる。電流効率はスチルベンや $\alpha$ -ナチルスチレンを用いた場合に比べて高く、陽極酸化がDPEに対して優先的に起こり、生成したDPEのカチオンがTHFの重合開始に有効に作用していることを示している(表7.4, 7.5参照)。一方槽電圧として110Vかけ陽極電位を規制値( $\sim 1.0V$ )よりはるかに高く( $\sim 19V$ )したときには電流効率はかなり低下し、結合しているDPEの数もやや減少したが、これは陽極酸化の際、オレフィンの酸化以外に支持電解質の酸化分解などが同時におこり、第6章で述べたようなラジカル種を經由したTHFの重合も一緒に進行したためであろう。

表 7.3 THF-ジフェニルエチレン-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 系の電解開始リビング重合<sup>a</sup>

実験番号	通電量 , mF	電流密度 , mA/cm <sup>2</sup>	重合時間 <sup>b</sup> , hr	ポリマ-収率 , %	ポリマ-分子量 <sup>c</sup> × 10 <sup>-4</sup>	電流効率 <sup>d</sup> %	$\frac{[\text{ジフェニルエチレン}]}{[\text{ホリTHF}]}$ <sup>e</sup>
D9-1	0.16	1.8	10.3	2.8	0.45	67	2.0
2			20.8	8.4	1.3	69	—
3			25.3	12	1.7	76	—
D10	0.16	3.0	10.5	5.1	0.57	93	1.5
D11	0.17	0.25	9.3	8.2	1.2	67	1.3
D12 <sup>f</sup>	0.20	5.7	20.0	13.3	2.5	48	0.8

- a. 電解の条件: 槽電圧 ~ 10V; 支持電解質, Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1 mol/l; THF, 40 ml; ジフェニルエチレン, 14 mmole; 電解温度, 重合温度 0°C.
- b. 電解に要した時間も含める.
- c. GPC測定から求めた.
- d. 収量 / 分子量 / 通電量 × 100.
- e. 1本のホリTHF中に結合したジフェニルエチレン単位の数.
- f. 槽電圧, 110V, 陽極電位 V<sub>1</sub> = 18.5V.

7. 3. 4 THF- $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ -スチルベン系の電解重合  
結果を表 7. 4 に示す。ポリマー中に結合した  
スチルベン単位の量を測定するために、低分子量ポリマー  
が得られる条件で実験をおこなった。特に収率が  
低い場合には handling loss などにより電流効率  
は見かけ上低くなった。その他の測定値についても  
DPE の場合に比べてばらつきが大きく、確言でき  
ないが結合しているスチルベンの量に対する電流密度  
の影響も少いと考えられる。全体に DPE の場合  
に比べて電流効率が低く、結合しているスチルベン  
単位の数も少ない。これはポーラログラムや電流-  
電位曲線の測定からも明らかのようにスチルベンの酸  
化電位が DPE より正で支持電解質の酸化分解の  
電位に近く、これらの酸化反応が一緒におこり、陽極  
酸化で生成したスチルベンのカチオンによる THF の  
重合とラジカル種を經由する THF の重合(第 6 章参照)  
とが並行的に進行しているためと考えられる。

表 7. 4 THF-スチルバン-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>系の電解開始リビング重合<sup>a</sup>

実験番号	通電量 , mF	電流密度 , mA/cm <sup>2</sup>	重合時間 , hr	ポリマー収率 , %	ポリマーの分子量 × 10 <sup>-4</sup>	電流効率 , %	$\frac{[\text{スチルバン}]}{[\text{モノリTHF}]}$
S7-1	0.14	0.53	3.5	3.4	1.8	23	0.4
2			4.5	3.6	2.2	20	—
3			6.0	6.1	1.9	39	—
S8-1	0.16	5.6	8.0	1.4	2.0	7.8	1.2
2			11.0	3.2	2.4	14	—
3			14.0	5.5	2.5	24	—

a. スチルバン 10 mmol; 他の条件は表 7. 3と同じ。

### 7. 3. 5 THF-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>- $\alpha$ -メチルスタレン系の 電解重合

結果を表 7. 5, 図 7. 8, 7. 9 に示す。  
 $\alpha$ -メチルスタレンは DPE, スチルベンと比べて、単独でカチオン重合する可能性を持っていること、酸化電位はスチルベンとほぼ同じか、またはそれ以上に正であり、電位規制によっても支持電解質の分解を完全に抑制することは難しいことなどが実験結果にあらわれている。すなわち  $\alpha$ -メチルスタレンの濃度を増すと、明らかに一本のポリマー中に結合している  $\alpha$ -メチルスタレン単位の数は増加している。 $\alpha$ -メチルスタレンは元来カチオン重合し易いモノマーであるが、THFのような塩基性の溶媒中ではそのカチオン生長反応はほとんどおこらないと考えられる。ところがこの電解重合によるポリマー中には数単位の  $\alpha$ -メチルスタレンが含まれていることを示している。図 7. 8 の分布のピーク付近ではポリマーに3個の  $\alpha$ -メチルスタレンが結合している割合になる。これは陽極の電極表面付近に  $\alpha$ -メチルスタレン分子がたたくん吸着されたように集っており、その中でカチオン

表 7.5 THF- $\alpha$ -メタクリレン-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>系の電解開始リビング重合<sup>a</sup>

実験番号	通電量 ,mF	電流密度 ,mA/cm <sup>2</sup>	$\alpha$ -メタクリレン量 ,m mol	重合時間 ,hr	ポリマー収率 ,%	ポリマーの分子量 $\times 10^{-4}$	電流効率 ,%	[ $\alpha$ -メタクリレン] [ポリTHF]
M2-1	0.19	10	14.4	6.5	2.7	1.1	21	1.7
2				11.0	5.5	1.6	31	—
3				14.0	7.1	2.1	30	—
M3-1	0.18	0.51	15.4	5.8	4.5	1.4	29	2.1
2				10.3	7.6	1.8	40	—
3				13.3	9.8	2.3	38	—
M4	0.15	0.16	40.6	10.5	4.5	1.3	42	2.4
M5	0.18	0.54	6.9	7.0	1.8	1.1	16	0.95

a. 電解条件は表 7.3 に示した。

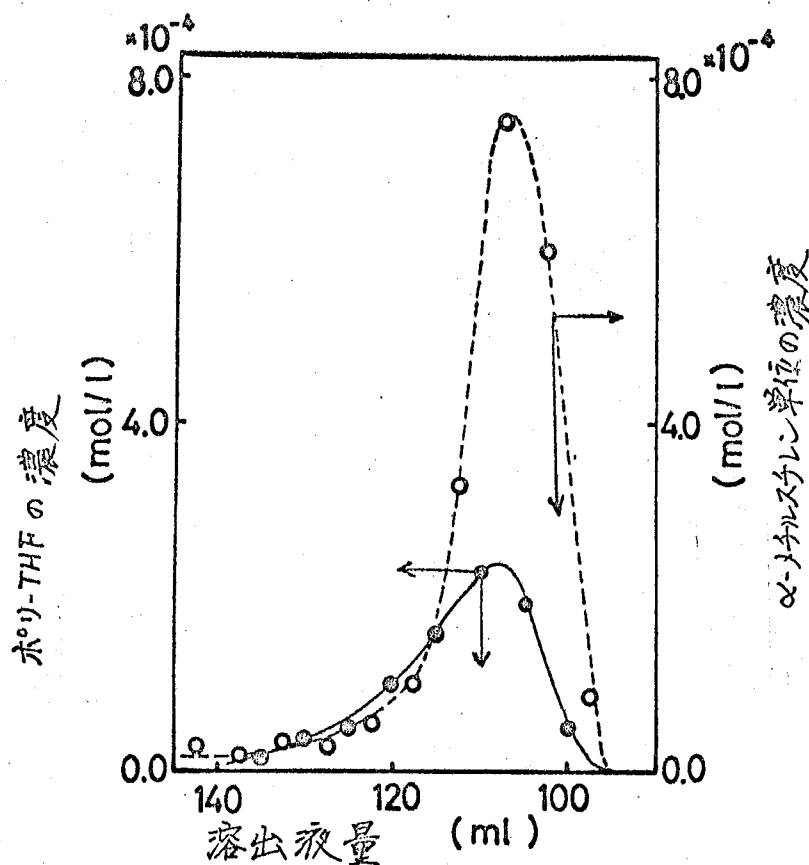


図 7.9  $\alpha$ -メチルstyレン-THF- $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  系の電解重合により生成したポリマーのGPCと各フラクションの $\alpha$ -メチルstyレン単位の濃度；溶媒, THF；流速  $1.0 \text{ ml/min}$ ；サンプル, M4 (表 7.5)。



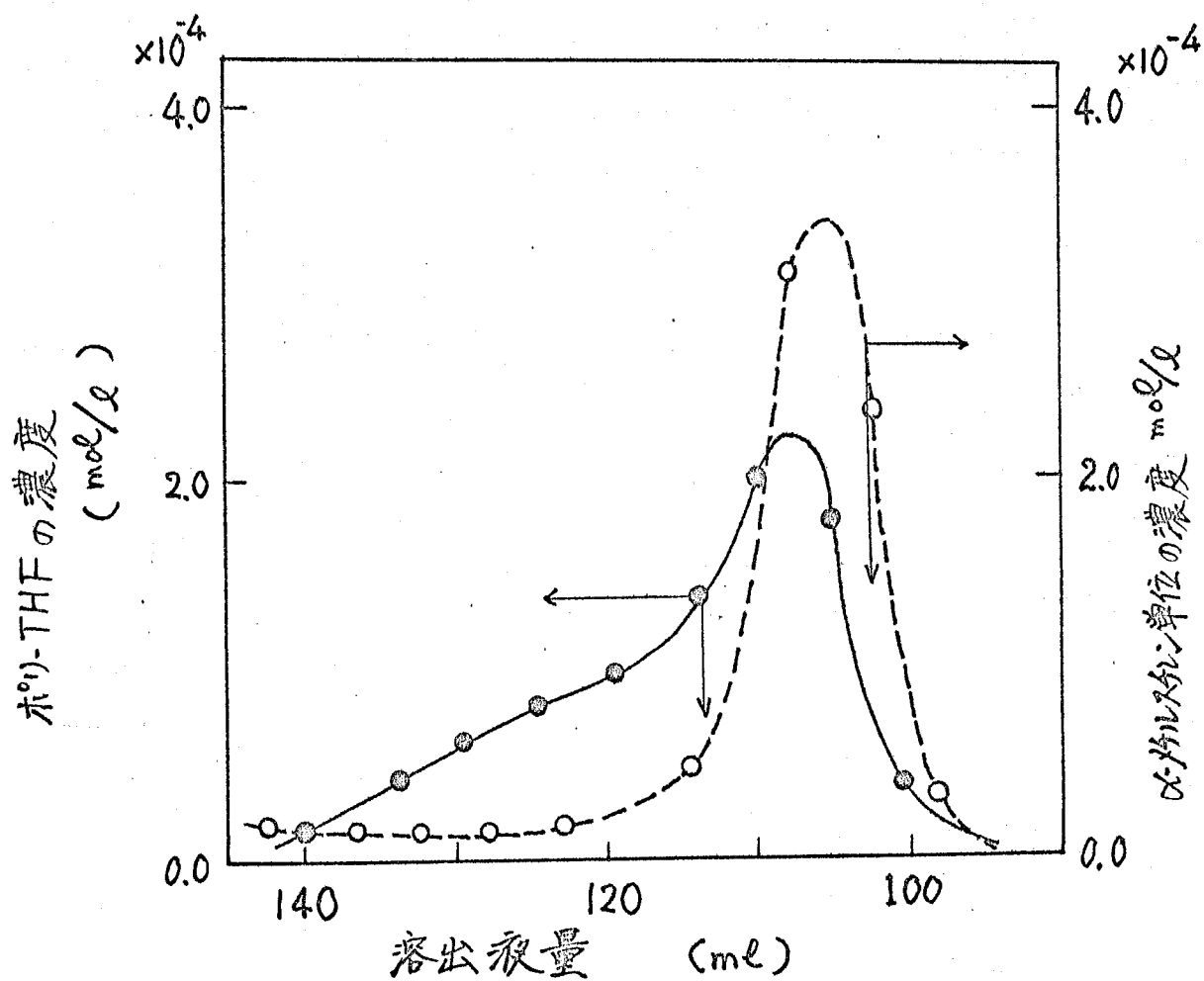
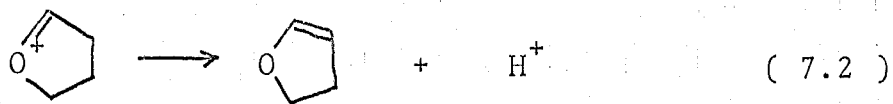
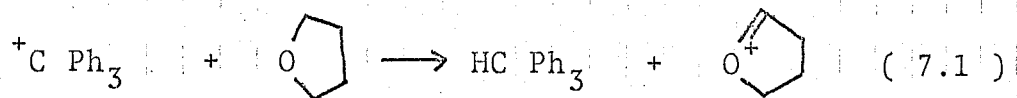


図 7.10  $\alpha$ -メチルstyレン-THF- $Bu_4N$ 系の電解重合により生成したポリマーのGPCと各フラクションの $\alpha$ -メチルstyレン単位の濃度; 溶媒, THF; 流速 1.0 ml/min. サンプル, M5 (表7.5).

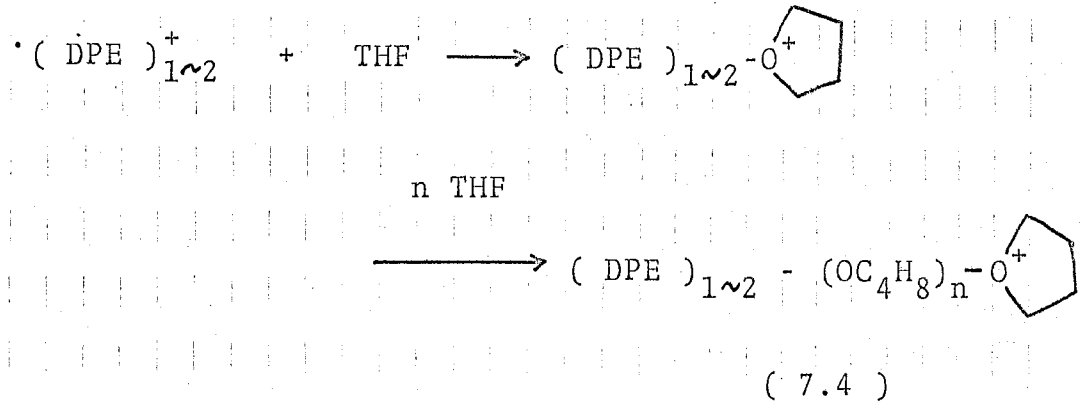
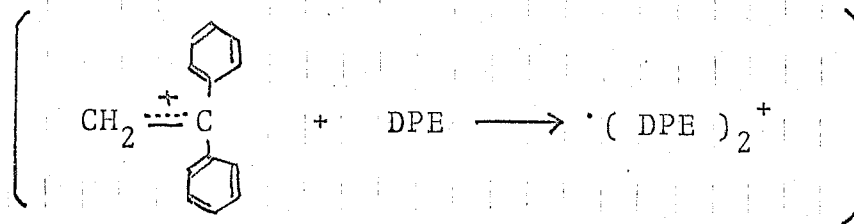
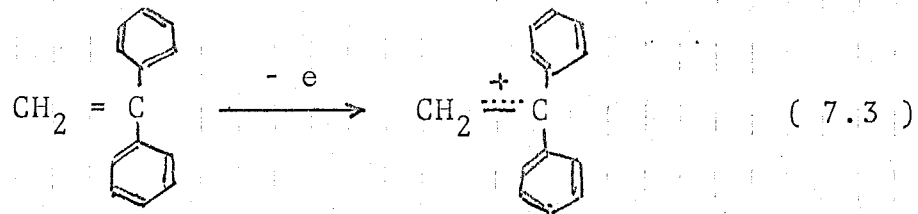
生長反応 または ラジカルカチオンの カップリングが おこり  
カチオン末端への THF の 攻撃を 相対的に 遅らせて  
いるためと 考える ことも できる。 電流効率が スチレン  
の場合と同様に 低いのは 酸化電位が より正で、支持  
電解質の 酸化分解を 抑制 することが できなからため  
であろう。 電流密度は 実験結果に 大きな 影響を 与え  
ていない。 図 7.8 と 7.9 の GPC 曲線 について 考察  
してみると、 ポリマーと  $\alpha$ -メチルスタレンの 濃度の ピーク位  
置は よく 一致しているが、 分子量の 低い部分と 高い部分と  
では ポリマーに 結合している  $\alpha$ -メチルスタレンの 割合が 明らかに  
異なっている。 たとえば  $\alpha$ -メチルスタレン濃度の 高い 図 7.8 の  
場合、 ピーク付近の 高分子量部分では ポリマー 1 コに  
3 コの  $\alpha$ -メチルスタレンが 結合している 割合に なっているが  
低分子量側では ポリマー 1 本につき 1 コの 割合に 減少  
している。 この 傾向は  $\alpha$ -メチルスタレン濃度の 低い 図  
7.9 の 場合 には さらに 顕著に あらわれ、 低分子量域  
では あまり  $\alpha$ -メチルスタレンは 結合していない ようである。  
この  $\alpha$ -メチルスタレンの 結合していない 低分子量域の ポリ-THF

は第6章で述べたように、支持電解質の酸化生成物（たとえば  $\text{PF}_6\cdot$  ラジカル）を經由してプロトンにより重合したものと考えられるが、なぜプロトンによる重合が  $\alpha$ -メチルスチレンのカチオンによる重合よりも遅いかは明らかではない。このように支持電解質の酸化生成物による重合がおこるのは、 $\alpha$ -メチルスチレンの酸化電位がより正で  $\text{PF}_6^-$  が放電する電位に近いためと考えられる。 $\alpha$ -メチルスチレンの濃度を高くすれば、相対的に  $\text{PF}_6^-$  の放電を抑え、 $\alpha$ -メチルスチレンの陽極酸化反応を優先させ、ホリマー中に含まれる  $\alpha$ -メチルスチレンの平均量が増大する。

Dreyfussらによれば trytyl cation による THF の重合ではハイドライドイオンを THF から引き抜きプロトンを生成し、これにより THF が重合するといわれている。<sup>3)</sup> (式 7.1, 7.2)



この電解重合系ではカルボニウムイオンはハイドライドイオン引き抜き反応は起こさず、直接 THF の酸素原子を攻撃してオキソニウムイオンを生成し、カルボニウムイオンの残基はポリマー中に結合して残ると考えられる。



カルボニウムイオンの  $\alpha$  炭素を THF が攻撃するのか、 $\beta$  炭素を攻撃するのか。この段階では明らかではないが、次のような反応により THF の電解重合が進行しているものと考えられる (式 7.3, 7.4)。オレフィンのラジカル

カチオンがカップリングしたり 2 電子酸化によりジカチオンが生成し、両末端生長をおこなうならば (生成ポリマーのモル数) / (通電量)  $\times 100$  で表わされる電流効率が高々 50% である。DPE-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>-THF 系の電流効率は 50% を越え、特に D-10 の値は 93% であった。このことから DPE-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>-THF 系では DPE の 1 電子酸化により生成したラジカルカチオンのカチオン site から片末端生長でポリマーが生成するものと考えられる。ラジカル site については高い電流効率やラジカルのβプロトンが存在しないことからカップリングや不均化反応は起らず、おそらく THF の水素ひきぬきが起っているのであろう。一方 スルバン または α-メチルスチレン-THF-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 系ではいずれも電流効率が 50% 以下であり、2 電子酸化 または ラジカルカチオンのカップリングによる両末端生長の可能性もある。

第 5, 6 章でおこなったような動力学的考察を本系の場合についても適用することができ、電解温度と重合温度は共に 0°C であるので、電解に要した

時間とその後の重合時間を合せて新たに重合時間,  $t$ , として取扱う。モノマーの消費速度はモノマー濃度と活性種濃度のそれぞれ 1 次 に比例するとすると,

$$-d[M]/dt = k[M][P^*] \quad (7.5)$$

平衡重合の条件を入れて式 7.5 を解くと,

$$\ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} = k \int_0^t [P^*] dt \quad (7.6)$$

ここで  $[M]_0$  は初モノマー濃度,  $[M]_e$  は平衡モノマー濃度 ( $1.92 \text{ mole/l}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ) である。活性種の濃度は電流量に比例するとすると

$$[P^*] = \frac{E_f}{V} \int_0^t I dt = \frac{E_f Q}{V} \quad (7.7)$$

ここで  $V$  は系の体積,  $E_f$  は電流効率,  $I$  は電流の強さを示す。式 7.7 を 7.6 に代入して式 7.8 を得る。

$$\ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} = \frac{k E_f}{V} \int_0^t Q dt \quad (7.8)$$

電極反応および真の活性種を生成するまでの一連の反応が生長反応に比べて十分速いならば式 7.8 の右辺は生長

反応速度定数  $k_p$  を意味する。右辺の積分値は  
 グラフから図積分によつて求め  $[\int Q dt]/V$  に対して  
 左辺の値をプロットすると直線が得られるはずである。  
 図 7.10, 7.11 に示すように、実際にそれぞれの場合に  
 直線関係が観測されたが、その傾きはばらついて  
 いる。これは  $k_p \cdot E_f$  の値がそれぞれの実験条件により異なる  
 ためと考えられ、 $E_f$  を分子量と収量から推定し、 $k_p$  を求め  
 ると およそ  $\sim 10^{-3}$  l/mol.sec の値が得られた。この値は  
 $(C_2H_5)_3O \cdot BF_4$  を触媒として THF の重合について Pheno-  
 xyl End-Capping 法による生長反応速度定数  $\sim 3 \times 10^{-3}$   
 l/mol.sec (0°C,  $CH_2Cl_2$  中)<sup>4)</sup> に比べてやや小さい。  
 電解重合からの  $k_p$  の推定はいくつかの仮定について十分  
 確かめられていないので End-Capping 法などによる値の方が  
 正確であろう。

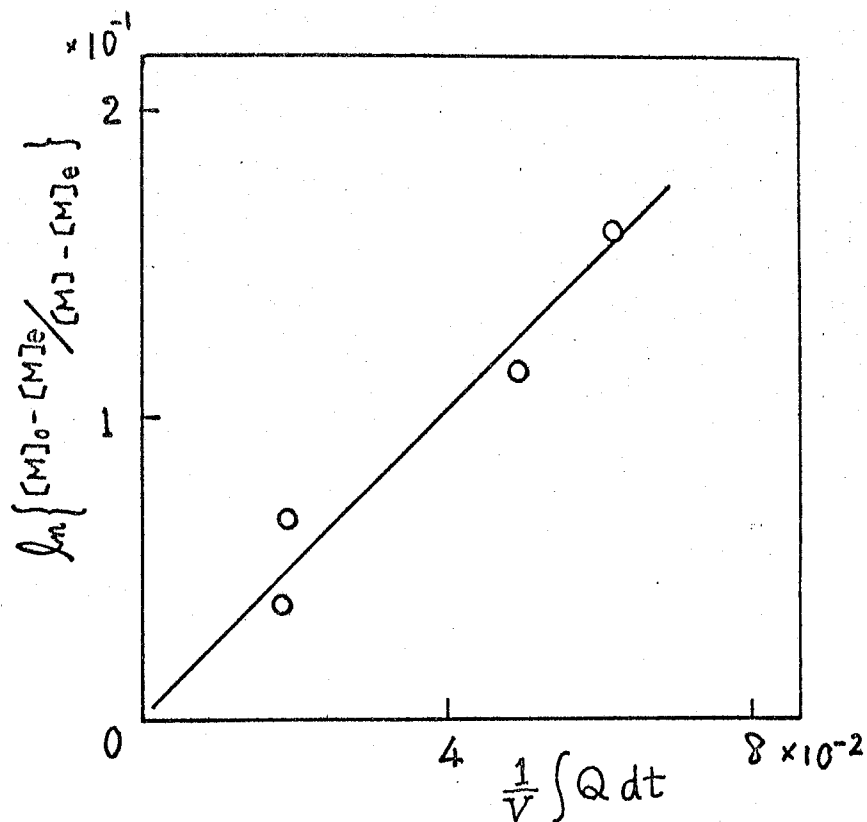


図 7.11 DPE-THF-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>系電解重合の1次プロット.  
(実験条件は表 7.3 に示した.)

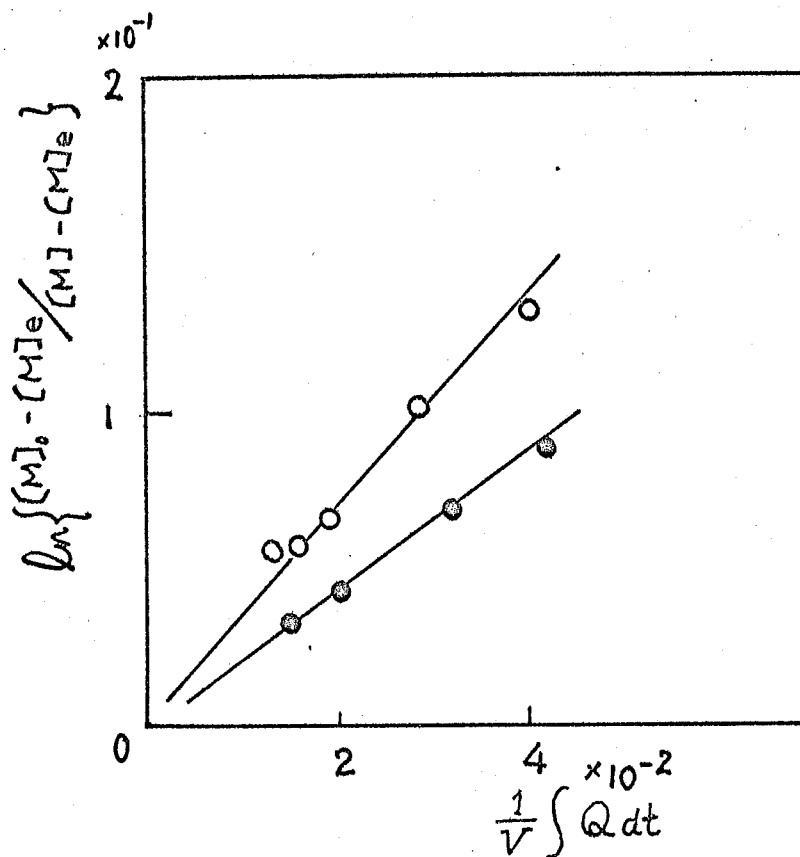


図 7.12 α-メチルスチレン-THF-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>系電解重合の1次プロット.  
(実験条件は表 7.5 に示した: ○, M3, 4; ●, M2)



## 7. 4 まとめ

次の4つの事実から直接電子開始によるオレフィンと THF のカチオン共重合反応が確かめられた。

i) ジフェニルエチレン, スチルベン の酸化ポロログラムが  $Bu_4NPF_6$ -THF 溶液中で観察されたこと。これにより, これらのオレフィンから直接陽極へ電子が移動してカチオン種が生成することが示唆された。

ii) ジフェニルエチレン, スチルベン および  $\alpha$ -ナタルステン-THF- $Bu_4NPF_6$  系の電解重合により陽極より得られたポリTHF中には各オレフィンが数単位ずつ結合していることが GPC および紫外スペクトルを利用して明らかになった。このことから陽極酸化によりオレフィンのカチオン種が生成し, これが THF を攻撃して THF の重合が開始されたと考えられる。

iii) 特にジフェニルエチレン-THF- $Bu_4NPF_6$  系では高い電流効率が観測され, 通電量に対して 70~90% の割合でポリマーが生成していることがわかった。これは i), ii) の推定を量的に裏付けるものである。

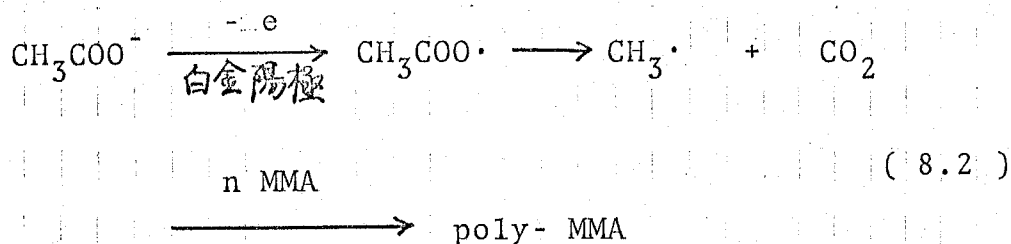
iv) 電解重合の動力学的取扱いをおこなない, 通電量と

重合速度との関係から 通電量に比例して重合活性種  
が生成していることが示された。

## 文 献

- 1) S. Nakahama, K. Hashimoto, and N. Yamazaki,  
Polymer J. 投稿中(1973).
- 2) 御園生晃, 長 哲郎, 有機合成化学, 28, 40 (1970).
- 3) M. P. Dreyfuss, J. C. Westfahl, and P. Dreyfuss,  
Macromolecules, 1, 437 (1968).
- 4) T. Saegusa, and S. Matsumoto, J. Macromol. Sci.,  
A4, 873 (1970).





本章では第6, 7章で述べた電解カチオン重合の際、支持電解質のアニオンの陽極酸化により生成すると考えられる  $\text{ClO}_4\cdot$  などのラジカル種を確認するため、数種の四級アモニウム塩を支持電解質としてラジカル重合を試みた。

## 8.2 実験

装置および操作は第5章で述べたものに準じて、モノマーとしてメチルメタクリレートおよびアクリロニトリルを使用し、溶媒はラジカル種と反応して副反応をおこす恐れがあるため、使用せず、全てバルク重合をおこなった。

## 8.3 結果と考察

$\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}\cdot\text{NO}_3$  および  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  を支持電解質とした MMA および MMA-AN の電解重合および共重合の結果を表 8.1 に示す。ポリ-MMA は陰・陽両極側から得られるが、収量や

表 8.1 陽極酸化によるラジカル重合<sup>a</sup>

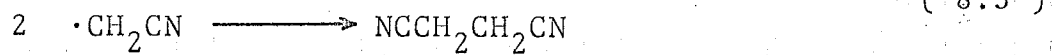
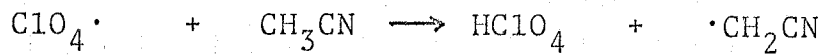
実験番号	モノマー	通電量 , mF	支持電解質 <sup>b</sup>	陽極側に生成したポリマー		陰極側に生成したポリマー	
				ポリマー収量 %	AN含量 <sup>c</sup> % (分子量)	ポリマー収率 %	AN含量 <sup>c</sup> % (分子量)
R-1	MMA	0.5	Bu <sub>4</sub> NC10 <sub>4</sub>	6.3	(8.4 × 10 <sup>4</sup> )	21.6	(2.4 × 10 <sup>5</sup> )
R-2	MMA-AN	12	Bu <sub>4</sub> NC10 <sub>4</sub>	0.9	34	5.0	95
R-3	MMA	0.9	Bu <sub>4</sub> NNO <sub>3</sub>	18		0	
R-4	MMA-AN	0.4	Bu <sub>4</sub> NNO <sub>3</sub>	3.2	34	0.7	92
R-5	MMA	0.1	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	1.7	(1.0 × 10 <sup>5</sup> )	15	(1.5 × 10 <sup>4</sup> )

a. 溶媒なし; 単独重合の場合 MMA 0.56 mole; 共重合の場合 MMA 0.36 mole, AN 0.36 mole;  
電解温度, 室温.

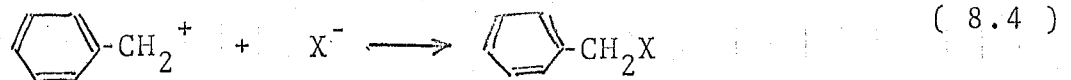
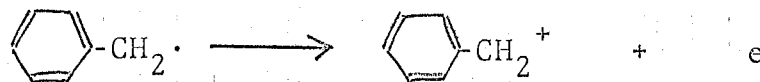
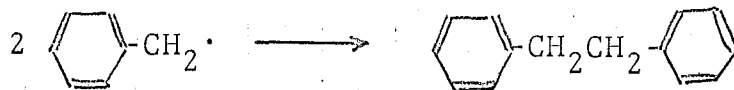
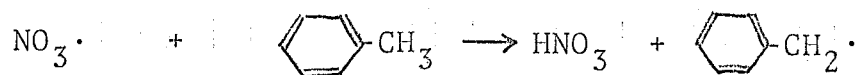
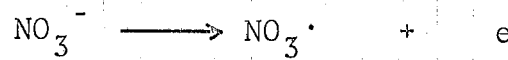
b. 濃度, 0.1 mol/l.

c. 共重合体の N 含量から計算した.

分子量が全く異なることから互いに異なる機構により重合したと考えられる。陰極における重合は第3章で述べたような電子の直接移動によるアニオン重合とみなされる。一方MMAは0.~3V (vs. 白金電極)の間では陽極酸化されないことから、第6章で述べたように陽極では支持電解質のアニオンが放電してラジカル種を生じ、MMAがラジカル重合をおこすものと考えられる。Bu<sub>4</sub>N·NO<sub>3</sub>を支持電解質とした重合系では系の脱水が十分でないため陰極側からはポリマーがほとんど得られず、陽極側からのみポリマーが得られる。これは重合生長過程におけるアニオン種とラジカル種の水に対する反応性の相異を反映したものである。電解重合以外でClO<sub>4</sub><sup>-</sup>やNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の陽極酸化によるラジカル生成の報告がいくつかある。すなわちMakiらは0.1M LiClO<sub>4</sub>のアセトニトリル溶液を電解酸化して得た陽極液のESRを測定し、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>によると考えられるシグナルを観察した。<sup>4)</sup> このラジカルはアセトニトリルと反応してサクシニトリルを生成する。



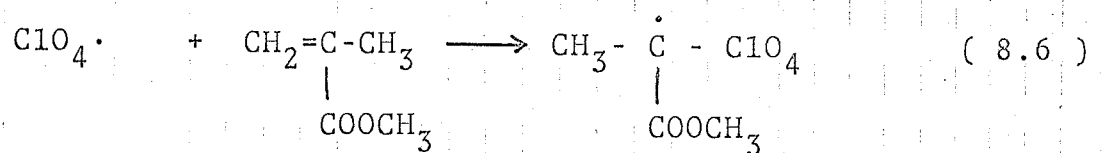
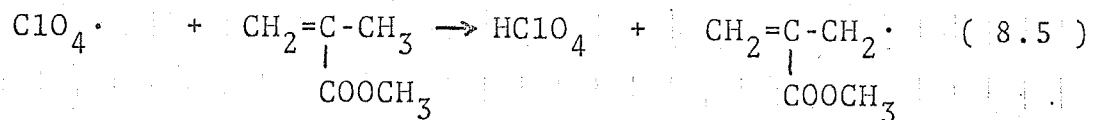
Rossらは  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{NO}_3$  を含むトルエンの酢酸溶液を陽極酸化したところ benzyl nitrate, benzyl acetate, および bibenzyl を得た。これは硝酸ラジカルを含む次のようなメカニズムによるものと推定している。<sup>5)</sup>



アクリロニトリルとMMAの共重合については仕込みモ-  
 ア-比が 1:1 の場合、一般にアニオン重合では  
 アクリロニトリルが 85%<sup>6)</sup> ラジカル重合では 54%<sup>7)</sup> 程度  
 共重合体中に含まれる。陰陽極側から得られるコポリマー



中のアクリロニリル含量とこれらの値とを比べ、陽極ではラジカル重合、陰極ではアニオン重合がおこなわれていると見なされる。陽極液から得られるエポリマーの末端基を検出することは困難で、たとえば過塩素酸ラジカルの水素引き抜きによるか(式8.5) モノマーの二重結合への付加によるラジカル開始か(式8.6) 区別し難い。前者の反応では



比較的反応性の低いアリルラジカル誘導体を生じるが、陰極側に比べて陽極側のポリマーの収率が非常に低いことからこの水素引き抜き反応が進行していると考えられることもできる。

#### 8.4 まとめ

支持電解質類の電解酸化によりラジカル種が

生成することは ESR や反応生成物の分析などからすでに認められてはいるが、これを MMA の電解重合に応用し、実際にポリマーが得られた。さらに AN との電解共重合の結果と合わせて、ラジカル重合がおこなっていることが明らかになった。第 6, 7 章で述べたように、電解カチオン重合においては支持塩の放電により生成したラジカル種が THF の水素をひきぬき、これにより生じたプロトンが THF のカチオン重合を開始すると考えられ、このようなラジカル種により誘起されたカチオン重合の機構に対する一つの証拠を得ることができた。

## 文 献

- 1) S. Nakahama, K. Hashimoto, and N. Yamazaki, Polymer J. 印刷中 (1973).
- 2) G. Parravano, J. Amer. Chem. Soc., 73, 628 (1951).
- 3) B. L. Funt and K. C. Yu, J. Polymer Sci., 62, 359 (1962).
- 4) A. H. Maki and D. H. Geske, J. Chem. Phys., 30, 1356 (1959).
- 5) S. D. Ross, M. Finkelstein, and R. C. Petersen, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4088 (1967).
- 6) N. L. Zutty and F. J. Welch, J. Polymer Sci., 43, 447 (1960).
- 7) R. M. Joshi and S. L. Kapur, J. Sci. Ind. Res., (India) 16B, 379 (1957).

## 第9章 総括

本研究は新しい重合開始法として電極反応を利用して電解重合を開発し、電子の受授による重合開始反応の機構を明らかにすることを目的としておこなったものである。

第1章「緒言」においては新しい重合開始法として電解重合を位置づけ、触媒による重合反応との類似および相異点を明らかにした。また電気化学的測定から求められるモノマーや生長末端の酸化・還元電位が、それらのイオン重合反応性の新しい尺度となり得るかを検討した。従来の電解還元および酸化による電解重合の研究を整理し、その中から電極反応におけるモノマーの直接的イオン化による電解開始重合の新しい分野を展望し、本研究の方針について述べた。

第2章「電解によるアニオンリビング重合」では  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  を支持塩として、 $\alpha$ -メチルスタレンの電解還元によるリビングポリマーの生成について述べた。これにより、典型的な電解重合の一つとして陰極還元によるアニオン

重合の考え方が明瞭になり、通電量とポリマーの収量から計算したポリマーの分子量とその実測値がよく一致したことから電気分解の Faraday の法則が電解重合においても成立することが示された。また、このことを利用して重合系の外部から電流を制御することにより、分子量やその分布などの調節ができることが示唆された。開始反応についてはポーログラム測定などから  $\alpha$ -メケルスチレンが直接陰極還元されるのではなく、支持塩の還元により生成した金属ナトリウムが  $\alpha$ -メケルスチレンのリビングポリマーを生成するものと推定された。

第3章「電解還元によるアニオン直接開始重合」では支持塩の還元を省ないでモノマーが直接陰極から電子を受け取り、アニオン種となって重合を開始する系の開発を試みた。支持塩として  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 、溶媒としてジメチルエタン (DME) を選び、種々のビニルモノマーのポーログラムを測定することにより、これらのモノマーの直接還元による電解アニオン重合の可能性が示唆され、同時にその還元電位とモノマーのアニオン重合性の関係が議論

された。  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4 - \text{DME}$  を支持電解質として  $\alpha$ -メチル  
 スチレン，スチレン，ブタジエン，イソプレン，クロロプレン，  
 アクリロニトリル および メタクリロニトリルの電解アニオン重合  
 が試みられ、第 2 章で述べたようなリビングポリマーは  
 生成しなかったが、いずれの場合も陰極側からポリマー  
 が得られ、特にアクリロニトリルとメタクリロニトリルの重合に  
 ついては動力学的考察をおこない、直接電解開始重合  
 に対する支持が得られた。

第 4 章「カルバニオンの反応性と酸化電位」  
 では  $\text{Na}^+ - \text{ナフタレン}^-$ ， $\text{Na}^+ - \text{ポリスチレン}^-$  などアニオン重合  
 に関係する 10 種のカルバニオンの酸化電位を  $\text{THF} -$   
 $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  を支持電解質として測定し、その値とカル  
 バニオンの重合反応性を比較検討した。その結果スチ  
 レンの付加速度定数やアニオン重合開始能などと半定量的な  
 関係が見出された。すなわちより負の酸化電位を示す  $\text{Na}^+ -$   
 $\text{ナフタレン}^-$  などは反応性が高く、相対的に反応性の乏  
 しい  $\text{Na}^+ - \text{ポリ}4\text{-ビニルピリジン}^-$  や  $\text{Na}^+ - \text{フルレン}^-$  はより正  
 の酸化電位を示した。これらのカルバニオンの最高被占軌道

のエネルギーと酸化電位との間には直線関係が見られ、このカチオン種の電解酸化反応は最高被占軌道にある電子の陽極への移動に相当することが示唆された。また  $\alpha$ -メチルスタレンの4量体アニオンの電解酸化カップリングがおこることも見出された。

第5章「電解酸化によるカチオン重合」ではビニルモノマーの酸化ポラログラム測定により、酸化電位とカチオン重合性の比較検討をおこない、電解アニオン重合の場合と同様に電極上でのモノマーの直接酸化によるカチオン重合開始の可能性が示唆された。スタレン-ニトロベンゼン（またはニクロエタン）- $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 系の電解酸化により陽極からポリマーが生成し、その熱力学的取扱いはしたが、移動反応や電解によるプロトン生成のため、直接電解開始によるカチオン重合の明解な証明はできなかった。

第6章「電解酸化によるテトラヒドロフランの重合」では  $\text{THF}-\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  を支持電解質とした電解酸化により、 $\text{THF}$  のカチオンリビングポリマーが生成することを見出し、その反応機構

を検討した結果、過塩素酸ラジカルを經由するフロンによる THF のカチオン重合であることがわかった。

### 第 7 章 「電解酸化によるカチオン直接開始重合」

第 5, 6 章においてスチレンなどのオレフィン類が陽極で直接酸化されること、および THF は陽極反応に直接的には関与せず、リビングポリマーを生成することが明らかにされたが、本章ではこれらの結果を応用し、電解によるカチオン直接開始重合が実際に起こることを示した。支持電解質 (THF- $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ) にスチレンまたはイソブテンを添加するとポリマーの生成に対する電流効率は一添加しない場合に比べて著しく増大し、陽極上でのスチレンカチオンの生成と、これによる THF の重合が同時に起こることを踏示した。この点についてさらに明確な知見を得るため、オレフィンとして 1,1-ジフェニルエチレン (DPE), スチレン および  $\alpha$ -メチルスチレンを、支持電解質として THF- $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  を用いて電解酸化したところ、陽極側からポリ-THF が得られた。このポリマーを GPC により分子量別のフラクションに分離し、紫外分光法により各ポリマー中に結合したオレフィン類の定量をおこなうと、DPE, スチレン および  $\alpha$ -メチルスチレンがそれぞれ 1~2,



〜1, 1〜2.4 単位、1本のポリマーに結合していることがわかった。また条件を変えれば電流効率は90%以上となり、電解カチオン重合においても電気分解のFaradayの法則が成立することが示された。

第8章「電解酸化によるラジカル重合」では第5, 6章で述べた電解カチオン重合において陽極酸化生成物と考えられる過塩素酸ラジカルの存在を確認するため、メタクリレートおよびアクリロニリルをモノマーとして電解重合をおこなった。その結果、 $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , および  $\text{PF}_6^-$  の四級アンモニウム塩を支持塩として用いるといずれの場合も陽極側でラジカル重合がおこり、支持塩のアニオンが陽極酸化されてラジカル種を生成していることが推定された。

# 謝 辞

本研究を行うにあたり、終始適切な御指導をいただき  
激励いただきました。山崎 升 助教授に深く感謝いた  
します。多くの実験に御協力いただきました。山崎研究室  
の皆様にも感謝いたします。

神原 周 名誉教授、池田 朔次 教授、山本 明夫 教授、  
関根 太郎 教授、故 水口 純 教授から多くの助言を  
いただきました。ここに感謝の辞を表します。

## 研究業績

### I 本論文に関する報文

1. N. Yamazaki, S. Nakahama, and S. Kambara, J. Polymer Sci., B3, 57 (1965). (本論文第2章)  
Electro-initiated Living Polymers
2. N. Yamazaki, I. Tanaka, S. Nakahama, J. Macromol. Sci.-Chem., A2, 1121 (1968). (本論文第3章)  
Electroinitiated Anionic Polymerization of Vinyl Monomers
3. S. Nakahama, S. Hino, and N. Yamazaki, Polymer J. 2, 56 (1971). (本論文第6章)  
Electrolytic Polymerization of Tetrahydrofuran
4. S. Nakahama and N. Yamazaki, Polymer J. 3, 617 (1972). (本論文第4章)  
Electrochemical Oxidation of Polymer Anions and Arene Anions
5. S. Nakahama, K. Hashimoto, and N. Yamazaki, Polymer J. 印刷中(1973). (本論文第5, 7, 8章)  
Anodically Initiated Polymerizations of Olefins and Tetrahydrofuran
6. 山崎, 田中, 中峯, 工業化学雑誌, 70, 1978 (1967).  
電解開始によるリビングポリマーの生成と直接電子移動による各種ビニルモノマーの電解重合. (本論文第2.3章)