HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	p-およびm-置換フェニルビニルケトンとスチレンとのラジカル共重合
Author(s)	横田, 和明; 鈴木, 次章; 中沢, 俊二 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 60, 63-73
Issue Date	1971-03-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41048
Type	departmental bulletin paper
File Information	60_63-74.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

p- および *m*-置換フェニルビニルケトンとスチレンとのラジカル共重合

横田和明* 鈴木次章** 中沢俊二***
中村恭士**** 高田善之*

(昭和45年9月30日受理)

Copolymerizations of *p*- and *m*-substituted phenyl vinyl ketones with styrene

Kazuaki YOKOTA Tuguaki SUZUKI Syunji NAKAZAWA
Kyoshi NAKAMURA Yoshiyuki TAKADA

Abstract

The copolymerizations of substituted phenyl vinyl ketones (M_1) having *p*-CH_3O, *p*-CH_3, H, *p*-F, *p*-Cl, *p*-CH_3CO, *m*-Cl, *m*-CH_3, *m*-CN substituents with styrene (M_2) were studied. From the results obtained the monomer reactivity ratios and the Q_1, e_1 values were determined. The relative reactivities of the substitued phenyl vinyl ketones toward the styryl radical were plotted against the Hammett σ constants of the substituents and concave curves were obtained. But in this case a linear relation was obtained in the region corresponding to the electron acceptor substituents in the *p*-substituted ones. The effects of the substituents on the reactivities differed with these polarities. In addition the ultraviolet absorption bands of the monomers and the dependence of $\log r_1 r_2$ on the σ constants were estimated. From these results it may be concluded that the effects of the electron donor and acceptor substituents contribute respectively to the resonance and the polar structure in the transition state.

1. 緒　　言

ビニルモノマーのラジカル重合性に関する研究の一面として重合性に対する置換基の影響をHammettのσ値と関連付け，モノマーの構造と重合性の関係を明らかにする研究が進んでおり，置換スチレンに関する詳細な研究[1),2)]をはじめ，置換フェニルビニルスルフィド[3)]，置換安息香酸ビニルエステル[4)]，アクリル酸アルキル[5)]，メタクリル酸アルキル[5),6)]，α-アルキル置換アクリル酸メチル[7)]，置換スチルベン[8)]などが報告されている。

このような従来研究の対象となっているモノマーより共鳴項が大きく，共重合性の大きいモノマーで置換基効果が重合性に与える挙動を知るためにフェニルビニルケトン（以下PVKと略

* 合成化学工学科　高分子化学講座
** 三菱レイヨン（株）
*** 東レ（株）
**** ユニチカ（株）

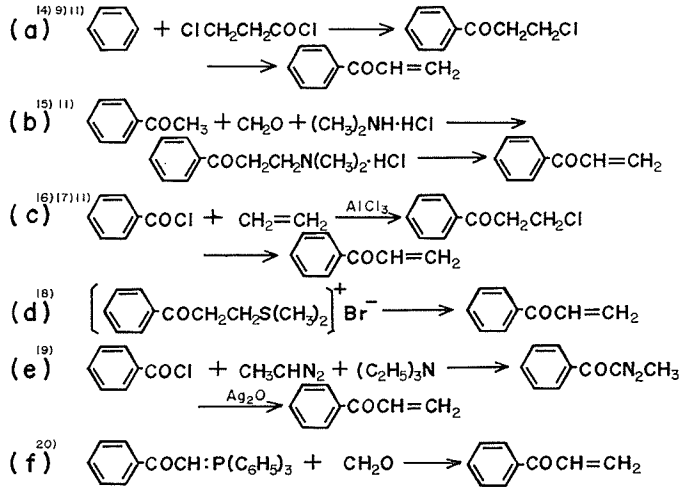
す) を取り上げ，種々の *p*- および *m*-置換 PVK を合成し，スチレンとの共重合性を検討した。

PVK の重合については Marvel らによるポリマーの生成[9]，古川らによる立体規則性[10]，大津らによる動力学およびスチレンとの共重合[11]，David らによるポリマーの光分解[12] についての研究などがある。これらはいずれも無置換の PVK を扱った研究であり，置換 PVK では大河原らによる 2-オキシ-5-メチル-PVK の重合と紫外線効果[13] についての研究があるのみである。

2. 実験結果

2.1 PVK の合成

PVK の合成法としては次の 6 種の方法が知られている。



これらの方法のうち (a) および (b) が一般的で適用範囲が広い。PVK の重合を検討するに当り，Marvel らは (a) 法[9] により，大津らは (a), (b), (c) の 3 法[11] によりモノマーを合成している。そこで *p*-置換 PVK の合成は (a) 法によって行ない，(a) 法では合成困難な *p*-置換 PVK および *m*-置換 PVK には (b) 法を用いた。

(a) β-クロロプロピオフェノンを経る合成法

無置換および CH_3O-, CH_3-, F-, Cl- の各 *p*-置換 PVK はまず相当する芳香族化合物と β-クロロプロピオン酸塩化物との Friedel-Crafts アシル化反応により β-クロロプロピオフェノンを合成した。Table 1 に各 β-クロロプロピオフェノンの合成結果を示す。

p-CH_3CO 置換体は *p*-エチル-β-クロロプロピオフェノンを $KMnO_4$-HNO_3-$Al_2(SO_4)_3$ 系で酸化し，エチル基をアセチル基に変換して得た。

β-クロロプロピオフェノンから PVK の合成は塩基性物質によって脱塩化水素を行なう。脱塩化水素剤として苛性ソーダを使用する例が多いが，この時には多量の重合物を副生する。酢酸カリウムは重合を伴わずに脱塩化水素できるが，β-クロロプロピオフェノンが電子吸引性の置換基を有すると生成した PVK と酢酸とが引き続き反応し，β-アセトキシプロピオフェノ

Table 1. *p*-Substituted β-Chloropropiophenones by Method of (a).

Substituent	M.P.	Yield, %
CH_3O	62～63°	90
CH_3	76～77°	90
H	50～51°	85
F	48～50°	80
Cl	52～53°	80

ンを生成した。そこで酢酸カリウムと15分間反応し，直ちに反応物をクロロホルムで抽出し，抽出液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。その後クロロホルムを留去することによってPVKを得た。Table 2に結果を示す。

Table 2. *p*-Substituted Phenyl Vinyl Ketones by Method of (a).

Substituent	B.P./mm	M.P.	n_D^{20}	Yield, %
p-CH_3O	92～96°/2	28～30°	1.5804	65
p-CH_3	64～67°/2	—	1.5589	75
H	56～58°/2	—	1.5588	70
p-F	68°/2	—		88
p-Cl	78～81°/2	—	1.5770	70
p-CH_3CO	—	45～47°	—	75

(b)　Mannich 塩を経る合成法

置換アセトフェノンとパラホルムアルデヒド，ジメチルアミン塩酸塩，それに触媒としての痕跡の塩酸を常法によりエタノール中で加熱して80～90% の収率で Mannich 塩を合成した。これを水蒸気によって分解し，塩10 g に対して5～10 ℓ の留出液を集め，これをベンゼンで抽出し，ベンゼン留去後置換 PVK を得た。結果を Table 3 に示す。

Table 3. Substituted Phenyl Vinyl Ketones by Method of (b).

Substituent	Mannich's salt	Phenyl Vinyl Ketone		
	M.P.	B.P./mm	M.P.	Yield, %
p-CN	170°	—	58～59°	45～58
m-CH_3	153～154°	96°/4	—	60～66
m-Cl	187～188°	83°/2	—	55～58
m-CN	182～184°	—	49～50°	52～55

2.2　置換フェニルビニルケトンとスチレンとの共重合

(a)　共　重　合

共重合は塊状で AIBN を開始剤として0.1 wt% 用い，60°C で行なった。しかし *p*-CH_3CO, *p*-CN, *m*-CN の3種の系は生成する重合物がモノマーに溶解せず不均一系になるので，DMF を溶媒とする溶液重合にした。

(b)　共重合物の組成分析

PVK の重合物は紫外部に強い吸収を有し，その分子吸光係数はポリスチレンの50～200倍である。そこでこの吸収を利用すると精度良く共重合物の組成分析を行なうことができる。Table 4にジオキサン溶媒での置換 PVK 単独重合物の λ_{max} と分子吸光係数およびその波長におけるポリスチレンの分子吸光係数を示した。

これら各単独重合物の分子吸光係数が共重合物中でも変わらないものと仮定して共重合物の吸光度をジオキサン溶媒中で測定し，組成を計算した。ただし，*p*-CN, *m*-CN 系の共重合物はジオキサンに不溶性のため，ジオキサン-アセトニトリル (1 : 1) 混合溶媒に溶解し測定した。

Table 4. Absorption Bands and Molecular Extinction Coefficients of Polyphenyl Vinyl Ketones and Polystyrene for Analysis*.

Substituent on PVK	λ (mμ)	Poly PVK ε	Poly St ε
p-CH_3O	273.5	13,300	50
p-CH_3	255	13,200	220
H	255	11,000	220
p-F	249	10,600	150
p-Cl	245	14,100	95
p-CH_3CO	260	16,400	220
p-CN**	255	15,500	220
m-CH_3	250	9,150	155
m-Cl	245	8,710	95
m-CN**	240	8,090	50

* Solvent, dioxane.
** Solvent, dioxane-acetonitrile (1 : 1).

c) モノマー反応性比

各共重合系について仕込みモノマー組成を変えて8～10組の共重合を行なった。それから得られたモノマー組成と共重合物組成から (1) 式の Fineman-Ross 法によってモノマー反応性比を求めた。

$$\frac{F(f-1)}{f} = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \qquad (1)$$

$F=[M_1]/[M_2]$: 仕込みモノマーのモル比

$f=[m_1]/[m_2]$: 生成共重合物の組成比

Fig. 1 に Fineman-Ross のプロットを示す。

Table 5. Copolymerization Parameters for Copolymerizations of Substituted Phenyl Vinyl Ketones (M_1) with Styrene (M_2).

Substituent	r_1	r_2	Q_1	e_1
p-CH_3O	1.15	0.14	2.47	0.53
p-CH_3	0.57	0.17	1.95	0.75
H	0.41	0.19	1.47	0.80
(H)*	(1.10)	(0.107)	(2.90)	(0.66)
p-F	0.47	0.18	1.61	0.78
p-Cl	0.47	0.10	2.48	0.95
p-CH_3CO	0.52	0.084	2.89	0.97
p-CN	0.54	0.079	3.05	0.98
m-CH_3	0.89	0.17	1.93	0.57
m-Cl	0.25	0.14	1.65	1.03
m-CN	0.51	0.036	5.61	1.20

* Values in parentheses are literature values[11].

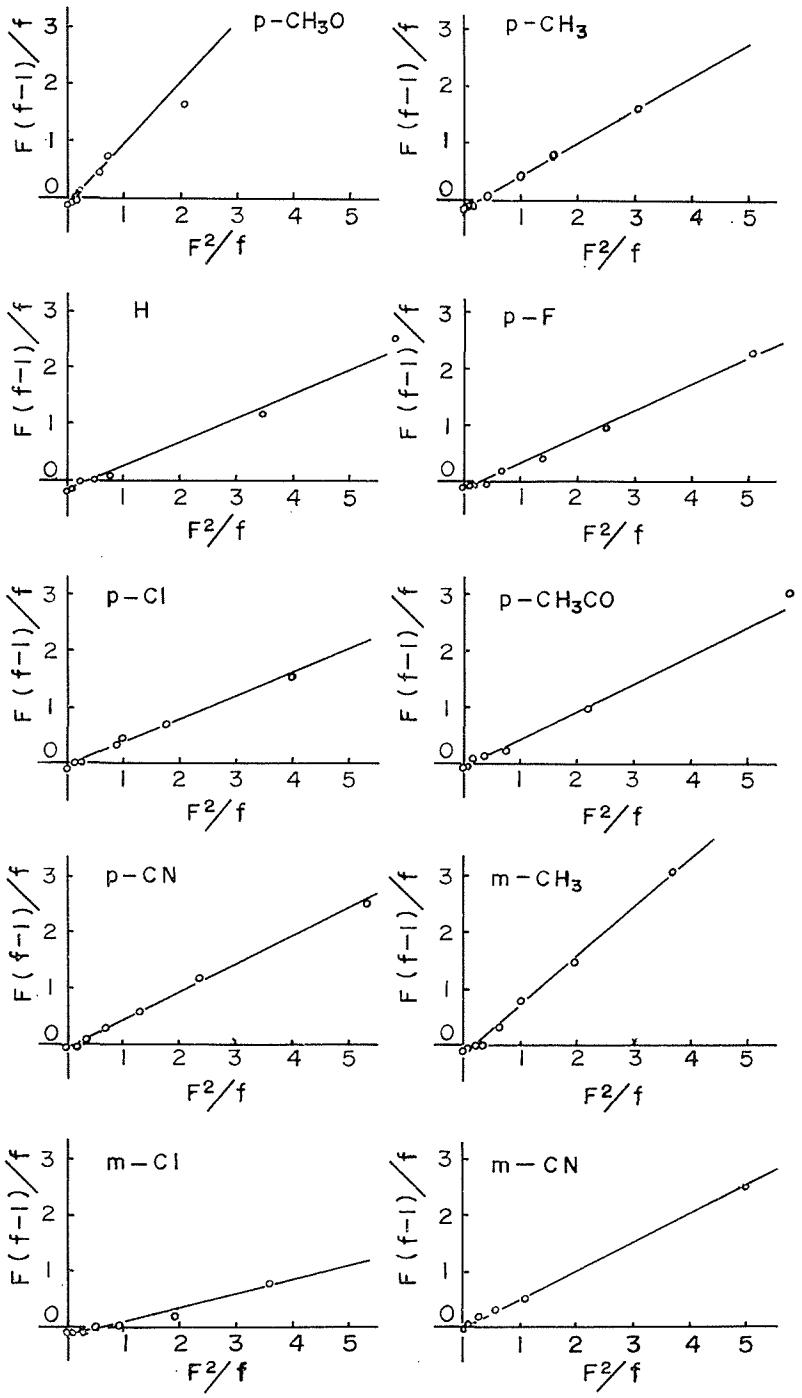


Fig. 1. Fineman-Ross plots for the copolymerization of *p*- and *m*-substituted phenyl vinyl ketones (M_1) with styrene (M_2).

モノマー反応性比およびこれから計算した Alfrey-Price の Q, e 値を Table 5 にまとめて示す。

求めたモノマー反応性比からのモノマー組成曲線と実測値を Fig. 2 に示す。

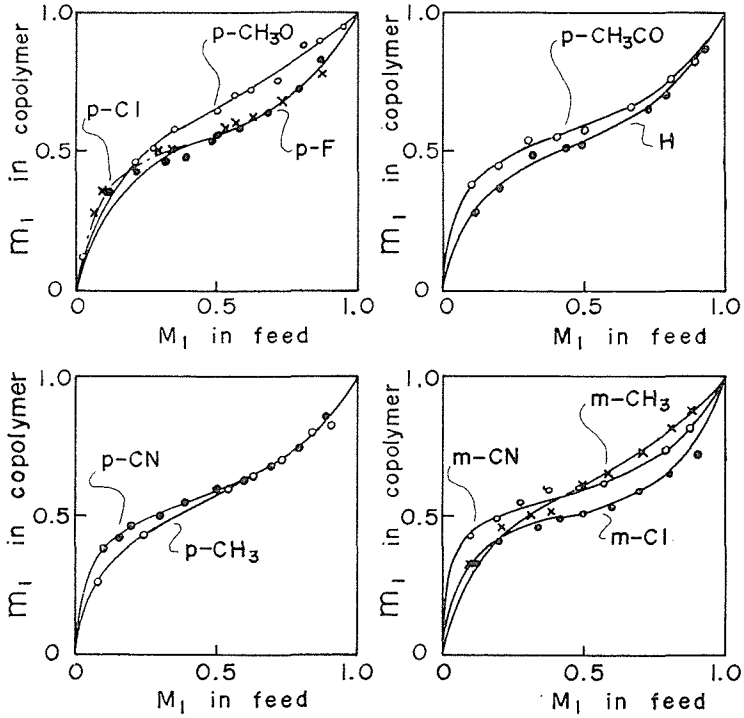


Fig. 2. Copolymer composition curves for *p*- and *m*-substituted phenyl vinyl ketones (M_1)—styrene (M_2).

3. 考　　察

置換 PVK とスチレンの共重合のモノマー反応性比は Table 5 に見られるように無置換 PVK を中心に置換基の極性が電子供与性および電子吸引性へと増大する方向へ変化している。Q, e 値においても共鳴項の Q 値は無置換 PVK を最小にして電子供与性置換基では *p*-CH_3O へ電子吸引性置換基では *p*-CN へと増大している。極性項の e 値は予想される通り *p*-CH_3O から *p*-CN へと極性の順に大きくなっており，ビニル基に隣接するカルボニル基の極性に対し CH_3O, CH_3 基は抑制的に作用し，Cl, CH_3CO, CN 基は附加的に作用している。*m*-置換 PVK も全く同じような傾向を有している。

このような置換基による重合性の変化に関し，置換スチレンでは Hammett の σ との関連において詳細に研究されている。置換スチレン (M_1) とスチレン (M_2) を共重合した時，スチリルラジカルへの相対反応性 $\log(1/r_2)$ は Hammett の σ に対するプロットで $\sigma=0$ を中心とする両上がりの曲線となる。木下ら[1]はスチレンのビニル基と *p*-置換基との共鳴相互作用によって各置換基から附与された共鳴効果の増し分がラジカル重合性の増大をもたらしているとして Hammett 式に共鳴置換基定数 (R) を導入した式によって $\log(k_{XY}/k_{III})$ と σ の間に直線関係を得て，

$$\log(k_{XY}/k_{III}) = \rho\sigma + R \qquad (2)$$

置換スチレンの共重合結果に満足すべき説明を与えている。これに対し Zaitser[2] は σ 正の領域では σ の中で考慮されている極性共鳴効果よりさらに附加的な共鳴相互作用を示す時に用いられる σ^- を σ の代りに用い，σ 負の領域ではやはりこの領域で附加的共鳴効果を示す時に用いられる σ^+ を σ の代りに用いることにより，(3) 式で表わされるようにそれぞれの領域で異なった勾配の直線関係を有することを見い出している。

$$\log k_{XS}/k_{XH} = \rho_X^{+,-}\sigma^{+,-} \qquad (3)$$

木下ら，Zaitsev ともに置換基の附加的共鳴効果によって重合性の変化を説明していることは一致している。そこで置換 PVK についてもスチリルラジカルに対する相対反応性 $\log(k_{SX}/k_{SH})$ $(\equiv\log(r_{2H}/r_{2X}))$ (k_{SH}, k_{SX} はスチリルラジカルへの無置換 PVK および *X*-置換 PVK の附加速度定数を表わし，r_{2H}, r_{2X} は無置換 PVK および *X*-置換 PVK のモノマー反応性比 r_2 を表わす) を σ に対してプロットしたのが Fig. 3 である。

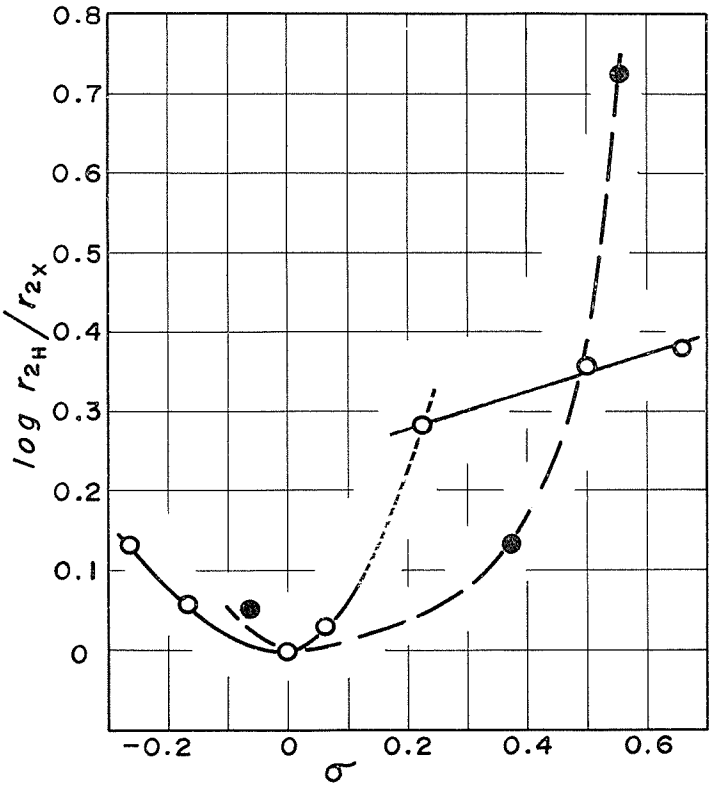


Fig. 3. Plots of $\log r_{2H}/r_{2X}$ on σ constants of substituents in *p*- and *m*-substituted phenyl vinyl ketones: (○) *p*-PVK. (●) *m*-PVK.

全体的には置換スチレンの重合と同様に両上がりの曲線となっているが，*p*-置換 PVK については σ が正と負の領域では傾向が異なっており，正の領域では Hammett 式に基づく ρ が +0.2 の直線関係が成立している。*m*-置換 PVK では *m*-CN で著しい重合性の増大が見られる。

置換 PVK の重合性に対する置換基効果の本質を考察するために置換 PVK モノマーの紫外吸収をエタノール溶媒で測定した。Table 6 に示すようにいずれも紫外部に 2 つの吸収帯を有する。長波長側は ET 吸収帯又は K 吸収帯と呼ばれる吸収に，短波長側は LE 吸収帯又は B 吸収

帯と呼ばれる吸収に相当していると思われる。*p*-ジ置換ベンゼンの紫外吸収では*p*-位の置換基の一方が電子吸引性で他方が電子供与性の場合，それらの置換基によるK吸収帯の長波長シフトは相助的に作用し，それぞれの置換基による長波長シフトの和よりもさらに大きな長波長シフトがもたらされるが，これに対し*p*-位の置換基がともに電子吸引性基の場合置換基効果は加成的には起こらず，一方の置換基のみによる吸収が現われることが知られている[21]。PVKでは無置換

Table 6. Ultraviolet Absorption Maxima of Substituted Phenyl Vinyl Ketones*.

Substituent	K Band		B Band	
	λ_{max} (mμ)	ε	λ_{max} (mμ)	ε
p-CH_3O	298.5	14,400	227.5	12,400
p-CH_3	270	12,200	219.5	10,600
H	256	11,100	205	11,400
p-F	258	10,300	214.5	10,900
p-Cl	265.5	14,400	218	11,300
p-CH_3CO	265	19,600	204	12,700
p-CN	256.5	19,400	205	13,400
m-CH_3	261	10,000	208	15,100
m-Cl	250	10,300	213	18,800
m-CN	240	12,700	219.5	29,400

* Solvent, ethanol.

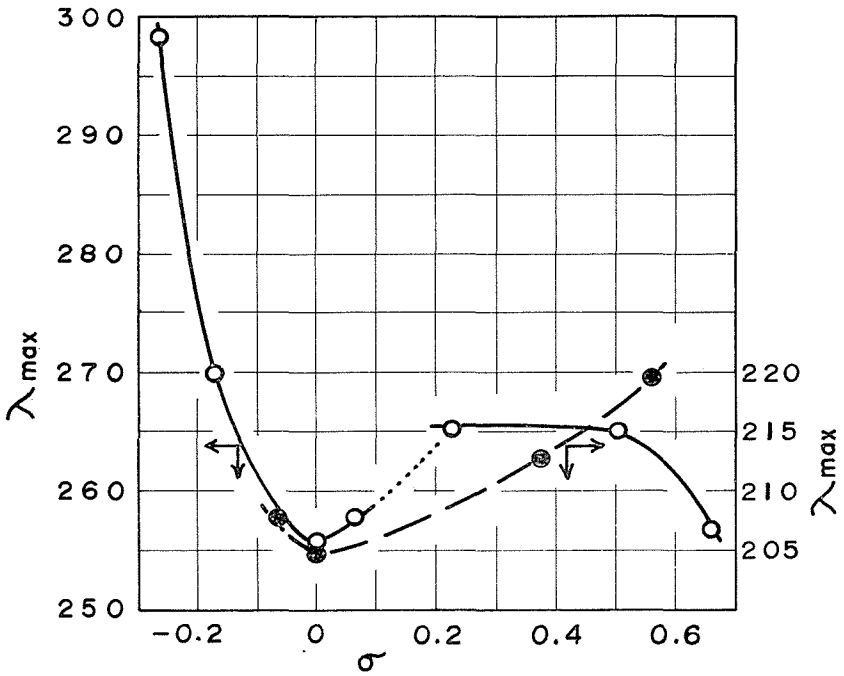


Fig. 4. Plots of λ_{max} with σ constants of substituents in *p*- and *m*-substituted phenyl vinyl ketones: (○) *p*-PVK, (●) *m*-PVK.

PVK を基にしてみると CH_3O, CH_3, Cl 基では加成的値より小さくなっている。*m*-置換 PVK では長波長側より短波長側に顕著な効果が表われている。この置換基による λ_{max} の変化を図示する (Fig. 4)。Fig. 3 と Fig. 4 は傾向が類似している。したがって σ が負の領域では *p*-位の置換基間の共鳴相互作用による附加的共鳴効果が長波長シフトの原因であり，これがモノマーの重合性に反映していると考えられる。*p*-置換 PVK の σ が正の領域ではアクリロイル基と *p*-置換基との相互作用の様式がこれとは全く異なっており，λ_{max} に見られるように置換基間の直接的共鳴相互作用は存在しない。

次に重合に対する極性の寄与を見ると，共重合ではモノマー間の極性の違いがモノマー反応性比の積に表われることが知られており[21]，Zaitsev[2] は Hammett 式から (4), (4′) 式を導き，

$$\log (k_{XX}/k_{HX}) - \log (k_{XH}/k_{HH}) = (\rho_X - \rho_H)\sigma_X \qquad (4)$$

$$\log r_1 r_2 = (\rho_X - \rho_H)\sigma_X \qquad (4')$$

置換スチレンとスチレンとの共重合において (3′) 式で示される直線関係となることを明らかにしている。置換 PVK について $\log r_1 r_2$ を σ に対してプロットした結果を Fig. 5 に示す。図のように *p*-置換および *m*-置換 PVK を含めほぼ勾配 −1 の直線傾向となる。しかしこの場合にも *p*-置換 PVK は σ が正の領域で傾向が異なり −0.1 の勾配に変わっている。*p*-置換 PVK の σ が負の領域での重合性の増加は置換基の共鳴相互作用によるものと推定したが，無置換 PVK それ自体共鳴項が大きいため，このような置換基による附加的共鳴効果の重合性への寄与はそれほど大きくはない。ところが σ が正の領域では Cl を除いては置換基間の共鳴相互作用が期待されないにもかかわらず，重合性は *p*-CH_3-PVK を上廻っている。したがって σ が正の領域のモノマーでは

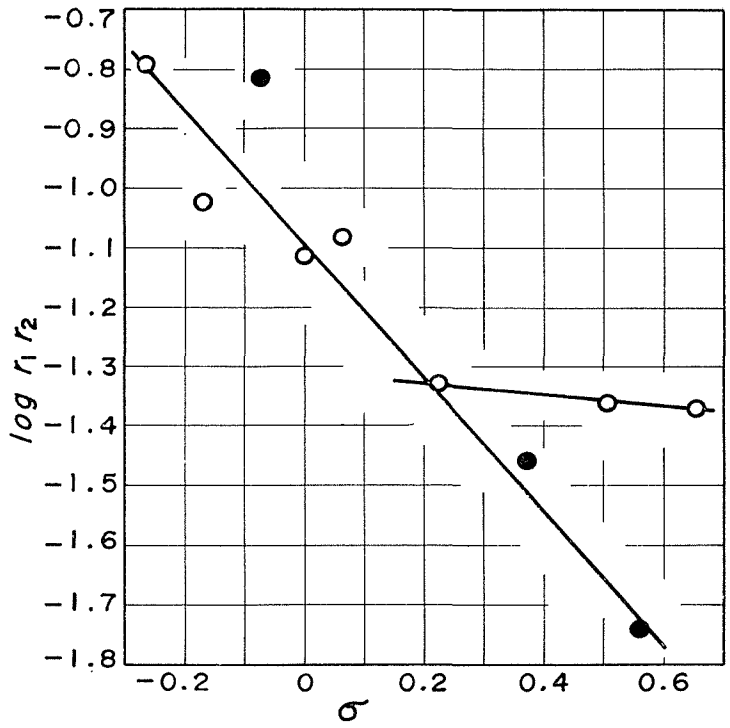
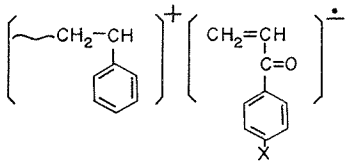


Fig. 5. Dependence of $\log r_1 r_2$ on σ constants of substituents in *p*- and *m*-substituted phenyl vinyl ketones: (○) *p*-PVK, (●) *m*-PVK.

置換基による感応効果によってアクリロイル基のカルボニルの極性が強調され，重合反応の遷移状態において共役構造に加えて (5) 式の寄与[1] が現われ，重合性が増大したものと推定される。



(5)

m-置換 PVK では σ が正の領域で Fig. 4, Fig. 5 に置換基効果が認められるが，Fig. 3 における *m*-CN-PVK の重合性はこれから予想される程度を越えており，この原因についての考察にはさらに実験を加える必要がある。

4. 実　　験

4.1 β-クロロプロピオフェノンを経る PVK の合成

(a) β,*p*-ジクロロプロピオフェノンの合成

Friedel-crafts 反応に普通用いられる反応装置で，塩化アルミニウム 75 g (0.55 モル) を二硫化炭素 120 mℓ にけん濁し，氷-食塩浴で冷却して β-クロロプロピオン酸塩化物 64 g (0.5 モル) を加える。さらにクロルベンゼン 57 g (0.5 モル) を反応温度 10°C 以下に保って滴下する。冷却浴をはずし，徐々に室温まで上昇させ，さらに二硫化炭素の還流温度で 2～3 時間反応させる。その後内容物の温度が 60°C を越えない範囲で二硫化炭素を留去する。内容物を多量の氷水中へ注加し，生成した固体をベンゼンに溶解抽出する。ベンゼン溶液を無水塩化カルシウムで乾燥後ベンゼンをロタリーエバポレーターで留去し，β,*p*-ジクロロプロピオフェノンを得る。収量 80 g (収率 78%)

(b) *p*-クロロフェニルビニルケトンの合成

β,*p*-ジクロロプロピオフェノン 20 g (0.1 モル) をエタノール 100 mℓ に溶解し，別に酢酸カリウム 15 g (0.15 モル) をエタノール 100 mℓ に溶解して両者を混合する。15 分間放置後，分液漏斗へ大過剰の水と共に移し，30 mℓ のクロロホルムで抽出する。クロロホルム溶液を炭酸水素ナトリウムの稀薄溶液で洗浄し，さらに水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥する。重合禁止剤として *t*-ブチルカテコールを微量加えてクロロホルムを留去し，さらに減圧蒸留して *p*-クロロフェニルビニルケトンを得る。bp. 70～75°C/4 mmHg，収量 11.5 g (収率 70%)

他の置換 PVK もこれに準じて合成する。

4.2 Mannich 塩を経る PVK の合成法

(a) *p*-シアノ-β-ジメチルアミノプロピオフェノン塩酸塩の合成

p-シアノアセトフェノン 145 g (1 モル)，パラホルムアルデヒド 40 g，塩酸ジメチルアミン 105 g (1.3 モル)，エチルアルコール 160 mℓ および濃塩酸 1 mℓ を 5～6 時間加熱還流する。反応後 500 mℓ のアセトン中へ注加し，1 晩放置後析出した結晶を濾別し，さらにアセトンで洗浄する。収量 172 g (収率 72%)

(b) *p*-シアノフェニルビニルケトンの合成

Mannich 塩 10 g を 50 mℓ の水に溶解し，これを水蒸気蒸留する。留出液約 10 ℓ を集め，1 ℓ 当り 25 mℓ のベンゼンで抽出し，抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥する。ロータリーエバポレーターにて室温でベンゼンを留去し，残渣を石油エーテルから再結晶する。収量 3.0～3.8 g (収率 45～58%)

他の置換 PVK もこれに準じて合成する。

4.3 置換 PVK とスチレンとの共重合

ガラスアンプル中にコモノマーの全量が 2 g になるように所定のモル比の両モノマーを仕込み，開始剤として AIBN 2 mg を添加する。常法にしたがって窒素置換し，溶封したアンプルを 60±0.1°C の恒温槽中で重合する。重合率が 10% を越えない適当な時間にアンプルを取り出し，内容物を多量のメタノール中へ注いで生成した重合物を沈澱させる。濾別，乾燥後，重合率が 10% 以下の共重合物についてベンゼン-メタノールで再沈澱し組成分析する。

p-CH_3CO, *p*-CN, *m*-CN 置換 PVK の 3 種の共重合系は DMF を重合溶媒として 2 g 用いて重合し，生成した共重合物を DMF-メタノールで再沈澱する。

4.4 紫外スペクトルの測定

モノマーにはエタノール，重合物にはジオキサンを溶媒とした。*p*-CN, *m*-CN 系の共重合物はジオキサンやアセトニトリルの単独溶媒には不溶性であるが，ジオキサン-アセトニトリル 1:1 混合溶媒には可溶性であり，これを溶媒とした。測定には日立 139 形および ESP-3T 形分光光度計を用いた。

文　献

1) (a) 木下雅悦，井本　稔：工化，**68**, 2454 (1965).
   (b) Minoru Imoto, Masayoshi Kinoshita and Masahiko Nishigaki: Makromol. Chem. **94**, 238 (1966).
2) B. A. Zaitsev: Polymer Sci., U.S.S.R.; **9**, 2036 (1967); ibid., **10**, 2147 (1968).
3) Kazuichi Tsuda, Shigeru Kobayashi and Takayuki Otsu: J. Polymer Sci., A-1, **6**, 41 (1968).
4) Masayoshi Kinoshita, Tsuyoshi Irie and Minoru Imoto: Makromol. Chem., **110**, 47 (1967).
5) Takayuki Otsu, Toshio Ito and Minoru Imoto: J. Polymer Sci., A-1, **4**, 733 (1966).
6) Kenji Yokota, Masaru Kani and Yoshio Ishii: J. Polymer Sci., A-1, **6**, 1325 (1968).
7) 鶴田禎二，近西邦夫：工化，**67**, 1647 (1964); Makromol. Chem., **73**, 231 (1964).
8) V. D. Bezuglyi, A. I. Shepeleva and T. A. Alekseyeya: Polymer Sci. U.S.S.R., **11**, 1789 (1969).
9) C. S. Marvel and D. J. Casey: J. Am. Chem. Soc., **82**, 957 (1960).
10) 藤尾亮太，鶴田禎二，古川淳二：工化，**66**, 365 (1963).
11) 大津隆行，後根壊二，井本　稔：工化，**69**, 516 (1966).
12) C. David, W. Demarteau and G. Geuskens: Polymer, **8**, 497 (1967).
13) 大河原信，谷　澄男，井本英二：高化，**23**, 131 (1966).
14) C. F. H. Allen, A. C. Bell and J. V. Allan: J. Am. Chem. Soc., **62**, 656 (1940).
15) F. F. Blicke and J. H. Burckhalter: J. Am. Chem. Soc., **64**, 451 (1942).
16) J. F. Noris and H. B. Couch: J. Am. Chem. Soc., **42**, 2329 (1920).
17) Takeshi Matsumoto and Kunio Hata: J. Am. Chem. Soc., **79**, 5506 (1957).
18) H. Böhme and P. Heller: Ber., **86**, 443 (1953).
19) V. Franzen: Ann., **602**, 199 (1957).
20) A. V. Dombrovakii and M. I. Shevchuk: Zh. Obshch. Khim., **34**, 192 (1964); C. A. **60**, 10581.
21) L. Doub and J. M. Vandenbelt: J. Am. Chem. Soc., **71**, 2414 (1949).
22) F. R. Mayo and C. Walling: Chem. Revs., **46**, 191 (1950).