

## 2-イソプロペニルナフタレンと無水マレイン酸の共重合

秋 元 明

## Copolymerization of 2-Isopropenylnaphthalene with Maleic Anhydride

Akira AKIMOTO

2-Isopropenylnaphthalene reacts with maleic anhydride in toluene to form initially a 1 : 1 donor-acceptor complex, which, contrary to the previous report by M. L. Hallensleben, does not undergo the alternating copolymerization but leads to the Diels-Alder adduct formation.

Triethylboron admixed with some second component is an effective catalyst for initiation of the title copolymerization. As an additive, hydroperoxides are found to give satisfactory results. Even with this catalyst system, the Diels-Alder cycloaddition is appreciably competitive, yet. The required copolymer is successfully obtained when the reaction is carried out either at low temperatures or with the use of excess hydroperoxide over trialkylboron.

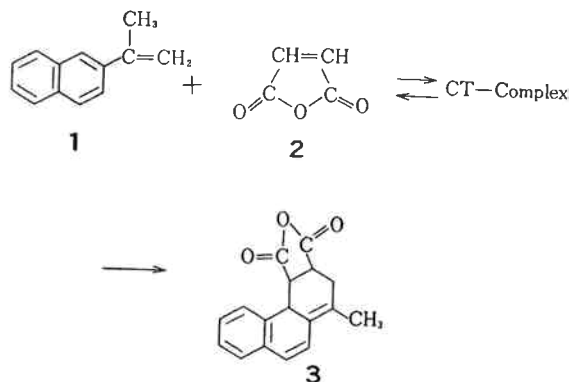
## 1. はじめに

1-および2-ビニルナフタレンの重合および共重合については数多くの報告があるが、2-イソプロペニルナフタレンについてはその報告は極めて少ない。これは恐らく、2-イソプロペニルナフタレンの低反応性の故に少ないのであろう。Doak らは<sup>1)</sup> 2-イソプロペニルナフタレンの重合を初めて報告したが、その中で、各種モノマーと $\alpha$ -メチルスチレン、スチレンおよび2-イソプロペニルナフタレンとのラジカル共重合を比較すると、2-イソプロペニルナフタレンはスチレンに比べ、60倍から100倍ほど連鎖移動定数が大きく、ラジカル共重合のコモノマーとしては適さないことを述べている。各種の共重合パラメーターから、 $Q-e$  値を求め、 $Q=0.92$ ,  $e=-1.04$  としている。

H. Hopff および H. Lüssi は<sup>2)</sup> 各種芳香族ビニル誘導体( $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-イソプロペニルジフェニルスチレン、2,4-ジメチルスチレンおよび2-イソプロペニルナフタレンなど) のアニオン重合を試み、2-イソプロペニルナフタレンが THF 中ナトリウムナフタレニドでアニオン重合すること、天井温度が 23.9°C であることを

報告している。

最近、M. L. Hallensleben らは<sup>3)</sup> 2-イソプロペニルナフタレンに関する新しい共重合を報告した。彼らによると、2-イソプロペニルナフタレンは無水マレイン酸とトルエン中、1 : 1 の EDA 錯体を形成し、適度な条件下で (AIBN の様なラジカル重合開始剤の存在下) 交互共重合をするとされている。ところで、R. C. Schulz らは<sup>4)</sup> 2-イソプロペニルナフタレン(1)は無水マレイン酸(2)と1 : 1 の CT-錯体を形成するが、通常の重合条件下では、この錯体は共重合体にならず、Diels-Alder 付加



体のみを生成すると報告した。

今回、著者は、M. L. Hallensleben の実験を追試し、化合物1と2との交互共重合体が、ある特定の条件下で、Diels-Alder 付加体を形成しないで、得られることがわかったので、二、三の新しい実験事実とも併せて報告する。

## 2. 実 験

### (1) 試 薬

化合物1は市販品をベンゼンから再結晶して用いた。化合物2は市販品を昇華法により精製して重合に用いた。重合開始剤としての、AIBN、クメンヒドロペルオキシドおよび*t*-ブチルヒドロペルオキシドの精製は文献記載の方法<sup>6)</sup>に従って行った。トリエチルほう素 (25% *n*-ヘキサン溶液) およびトリ-*i*-ブチルアルミニウム (25% *n*-ヘキサン溶液) は市販品を特に精製せず、そのまま重合に用いた。重合に用いた有機溶媒等はすべて再蒸留により精製したものを使用した。

### (2) 重 合

重合は、特にことわらない限り、通常の封管法に従った。尚、光重合法では光水銀高圧ランプを使用した<sup>7)</sup>が、すべて常法により、内部照射にて重合した。

### (3) 分 析

反応混合物 (共重合体および Diels-Alder 付加体) の分離・分析は塩化メチレンを展開剤として、HPLC (ウォーターズ社製) を用いて行い、チャートの各々の面積を積分してその量を求めた。

## 3. 結果と考察

まず最初に、M. L. Hallensleben ら<sup>8)</sup>により報告され

Table 1 Copolymerization of 2-IPN with MSA by AIBN<sup>a)</sup>

Exp. No.	2-IPN g	MSA g	[2-IPN]/[MSA]	Raw Subs. g	Precipitated Sub. c) g	Precipitated Raw %
8	6.32	1.23	3/1	0.95	0.19	20
7	8.41	2.45	2/1	3.75	0.51	14
3	4.21	2.45	1/1	4.50	0.20	4
4	2.02	2.35	1/2	2.50	0.10	4
5	1.02	1.96	1/3	1.30	0.15	12
2 <sup>b)</sup>	4.21	2.45	1/1	3.62	—	—

a) AIBN, 0.5 mol% based on MSA; Toluene 30 ml; T=60°C; t=24h.

b) Without AIBN; T=80°C; t=16h.

c) Precipitated in THF/Benzene.

ている共重合に近い条件で、1と2との共重合を AIBN を用いて 60°C にて行い、実験の再現性があるかどうか検討した。モノマー1とモノマー2との共重合の結果を Table 1 に示す。Table 1 では両モノマーのモル比を 3:1 から 1:3 まで変化させ、AIBN 濃度をモノマー2に対し、常に0.5モル%とし、60°C にて24時間重合を行ったものである。比較のために、Exp. No. 2 では AIBN 不在下で反応を試みた。すべての実験において、反応生成物は反応直後トルエンで沈澱させた。Table 1 においてはトルエン沈澱部を Raw Subs. として表した。表中、Precipitated Subs. とあるのは、トルエン沈澱部を THF に再溶解し、ベンゼンから再沈澱して回収した部分を意味する。

モノマー1とモノマー2との共重合により白色生成物が得られるが、Precipitated Subs. の量は、Raw Subs. を100とする時、4~20%と極めて低い。Raw Subs. および Precipitated Subs. の IR, UV, DTA, マススペクトルを測定したところ、前者は Diels-Alder 付加物と共重合体の両者を含み、後者は共重合体のみが含まれていることがわかった。

これまでに、EDA 錯体を経由する重合については、数多くの報文があるが<sup>6,7)</sup>、ブタジエンとアクリロニトリルの交互共重合におけるルイス酸の添加効果は非常に興味深い。ブタジエンとアクリロニトリルの共重合では、ルイス酸の添加により、二つの競争反応 (即ち、共重合反応と Diels-Alder 付加反応) を生じ、ある種のルイス酸存在下では、全体の反応速度は大きくなるが、反応の選択性は低下して、共重合体の収量は低下する。UV を同時に照射した場合、その選択性は向上することも明らかにされている。

筆者は、上記のルイス酸の効果を検討し、まず最初にトリエチルほう素を一成分とする開始剤系によるモノマ

Table 2 Copolymerization with BEt<sub>3</sub>-Substance [X] initiator system<sup>a)</sup>

Exp. Nr.	Sub. X	Raw Subs. g	Raw Subs. %	Precipitated Sub. g	Precipitated Sub. % <sup>c)</sup>
18	CHP	0.79	12	0.42	53
42	TBH	0.58	9	0.35	60
21	AIBN	0.42	6	—	—
22	CCl <sub>4</sub>	0.04	1	—	—
3 <sup>b)</sup>	—	4.50	68	0.20	4

a) 2-IPN, 4.21 g; MSA, 2.45 g; Toluene 20 ml; BEt<sub>3</sub>, 1 mol% based on MSA; [X]/[BEt<sub>3</sub>] = 1.1/1.0; R. T.; 48h.

b) With AIBN without BEt<sub>3</sub>; 60°C; 24h.

c) Precipitated Sub./Raw-Subs. ×100

—1とモノマー2との共重合を検討した。ここで、用いた第2成分は CHP (クメンヒドロペルオキシド), t-BHP (t-ブチルヒドロペルオキシド), AIBN ならびに  $\text{CCl}_4$  である。Table 2 に共重合の結果を示す。Table 2 では、両モノマーの組成比は常に1:1のモル比とし、トリエチルほう素の濃度は両モノマーの総量に対し1モル%、開始剤系の第2成分とトリエチルほう素との比は常に1:1とした。

Table 2 からわかるように、AIBN は本共重合に関し、本重合条件下において、高い活性を示す (Exp. No. 3) ことがわかるが、再沈澱させたところ、その量は4%にすぎない。しかしながらトリエチルほう素—第2成分系開始剤は活性はさほど高くないものの、再沈澱部分の量はかなり多いことがわかる。特にヒドロペルオキシドを用いたものは最良の結果であり、 $\text{BEt}_3$ —CHP では全体の収量、選択性共に検討した結果では最高であった。第2成分として  $\text{CCl}_4$  を用いた場合、収量は低く、この場合、 $\text{CCl}_4$  は本共重合において連鎖移動剤としても作用していると考えられる。

Table 3 は、Table 2 において最高の結果を与えた  $\text{BEt}_3$ —CHP による共重合をさらに詳細に検討したものである。共重合の条件は Table 2 とほぼ同一であり、この場合、トリエチルほう素の濃度を一定に保ち、CHP の濃度を変化させて (0.6:1.0から6.7:1.0まで) 検討した。

Table 3 Copolymerization with  $\text{BEt}_3$ —CHP<sup>a)</sup>

Exp. Nr.	[CHP] [ $\text{BEt}_3$ ]	Time days	Raw Subs.		Precipitated Sub.	
			g	%	g	% <sup>b)</sup>
19	0.6/1.0	1	0.16	2	0.14	85
18	1.1/1.0	2	0.79	12	0.42	53
16	2.2/1.0	2	0.40	6	—	—
14	4.5/1.0	3	0.88	13	0.57	65
17	6.7/1.0	1	0.29	4	0.26	90

a) 2-IPN, 4.21 g; MSA, 2.45 g;  $\text{BEt}_3$  1 mol% based on Monomer; Toluene 20 ml; R. T.

b) Precipitated Sub./Raw Subs.  $\times 100$ .

本共重合の条件下では Raw Subs. の量は相対的に低いが、Exp. No. 19 や17にみられるように、ほとんどが共重合体からなる生成物が得られている。生成物19や17は融点が約 290°C であり、その IR や UV スペクトルから共重合体であることがわかった。いずれの生成物も白色であり、その溶解性も共重合体であることを示唆した。

Fig. 1 は CHP とトリエチルほう素の各々のモル比

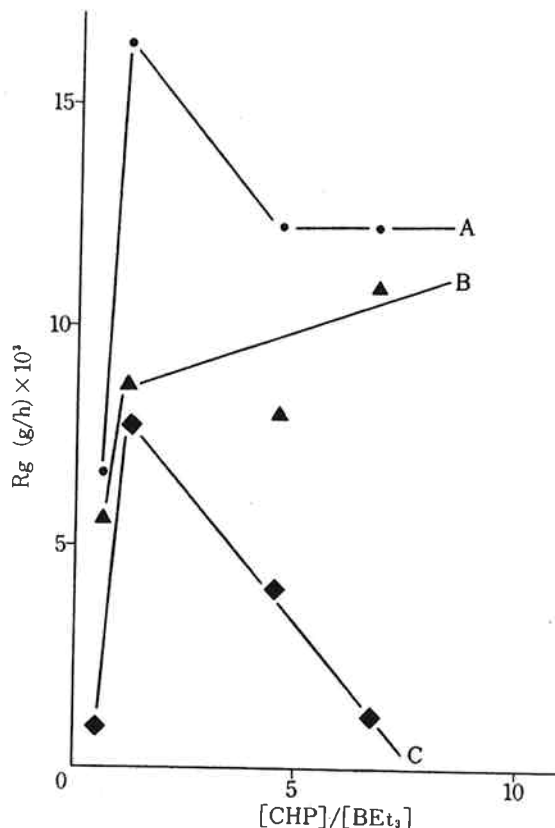


Fig. 1 Reaction rate dependency on the molar ratio of catalyst component

に対し、反応速度をプロットしたものである。全反応速度は Raw Subs. から計算にて求め、共重合速度は Precipitated Subs. の量から計算して求めたものである。カーブAは全反応速度を示し、カーブBは共重合反応速度、カーブCは Diels-Alder 付加反応速度を示している。カーブAからわかるように、両開始剤成分のモル比が1:1のところで全反応速度は最大になり、両開始剤成分のモル比が大きくなるにつれて共重合速度が大きくなる (カーブB)。両成分が1:1のモル量で、Diels-Alder 付加速度も最大になるのは興味深い。共重合体を得るための最良の条件は Fig. 1 の右側であることがわかる。

ここで生じる他の問題は Raw Subs. と Precipitated Sub. との量的関係である。Fig. 2 は Raw Subs. に対する Precipitated Sub. の割合を示したものである。両者はマイナスの勾配を有し、良い直線性を与える。即ち、全収率が増加すると、共重合体部分が減少することを意味している。本実験では開始剤系は  $\text{BEt}_3$ —CHP であるが、この傾向は  $\text{BEt}_3$ —BHP でも同一であった。ただし、 $\text{BEt}_3$ —AIBN では異なる結果を与え、 $\text{BEt}_3$ —AIBN では異なる開始反応が考えられる。

本開始剤系による共重合反応の特徴を更に明らかにす

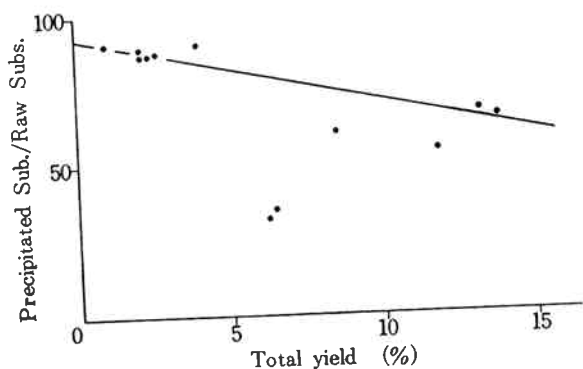


Fig. 2 Weight ratio of precipitated substances to raw substances and total yield

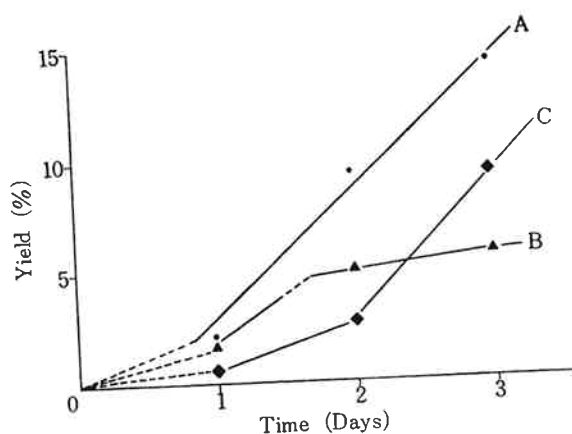


Fig. 3 Time-reaction yield curve

るために、 $\text{BEt}_3$ -BHP 開始剤系による共重合反応などの時間-収率曲線を検討した(共重合温度は室温にて)。結果を Fig. 3 に示した。反応条件は Table 2 とすべて同一であるが、Fig. 3 中、カーブAは全ての Raw Sub. を、カーブBは共重合を、カーブCは Diels-Alder 付加反応を示している。Fig. 3 よりわかるように、反応の初期段階では共重合が先行し、時間と共に Diels-Alder 反応が起こりやすくなって、末期では両反応は逆転している。

次に、反応生成物 (Raw Subs.) の GPC カーブを測定した。Fig. 4。Fig. 4 中のA, B, Cは各々A;  $\text{BEt}_3$ -CHP, B;  $\text{BEt}_3$ -AIBN, C;  $\text{BEt}_3$ -BHP により共重合したものであるが、 $V_e=16$  は共重合体を、 $V_e=21$  は Diels-Alder 付加体を、 $V_e=22$  はモノマーなどを示している。相当するそれぞれの共重合体は比較的広い分子量分布を有し、各開始剤系により分子量はほとんど変わらない。

5つの反応生成物(開始剤系は  $\text{BEt}_3$ -BHP)に対し、共重合体による吸収カーブと Diels-Alder 付加体による吸収カーブとの両者の面積を測定した。Fig. 5 はその

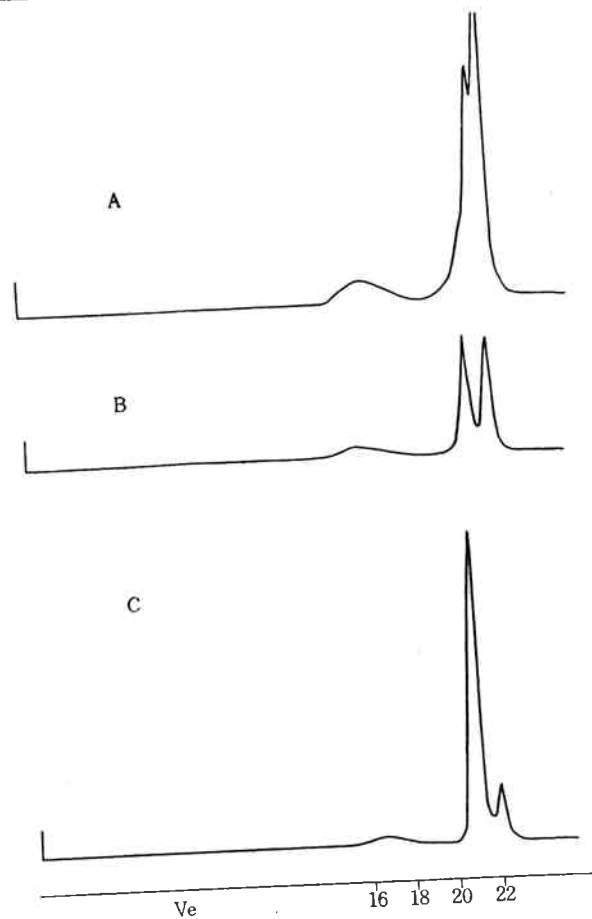


Fig. 4 GPC estimation of raw substances

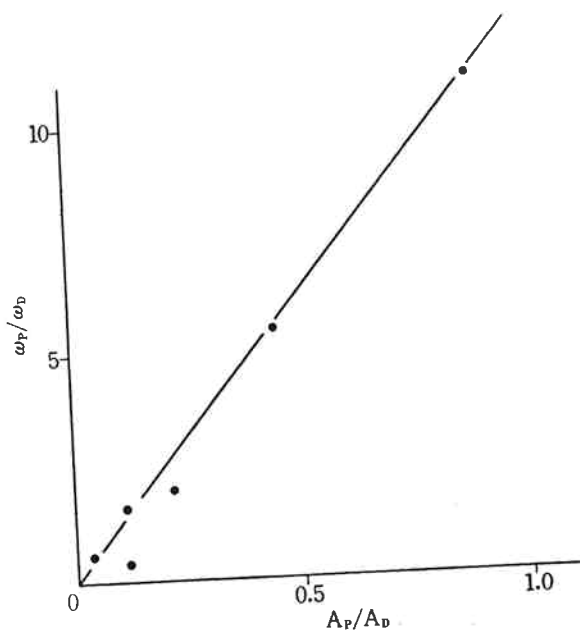


Fig. 5 Relation between  $w_P/w_D$  and  $A_P/A_D$

結果である。図中、 $A_P/A_D$  は共重合体カーブに対する Diels-Alder 付加体のカーブの面積比。 $w_P/w_D$  は Precipitated Sub. の重量比から求めた結果である。 $w_P/w_D$

に対し、 $A_P/A_D$  をプロットすると両者は良い直線性を与える。これにより、両者の量の比は、GPC のカーブの面積比から求まることがわかった。

**Table 4** は同一開始剤系 ( $BEt_3/CHP$ ) による、各種温度での ( $0^\circ C$  から  $50^\circ C$  まで) 共重合結果である。低温ほど、当然、全反応率は低下する。Exp. No. 15 は  $0^\circ C$ 、一週間の結果であるが、収率はわずか 3%。 $50^\circ C$  では 3 時間で 7% である。共重合反応は低温と共に有利になり  $0^\circ C$  付近の反応ではほとんど共重合体が生成する。

トリアルキルアルミニウムは、極性ビニルモノマーの重合開始に際し、トリアルキルほう素と極めて似た挙動をすることは良く知られている。これ故、本共重合において  $Al(i-Bu)_3$ —第 2 成分系の効果を検討した。**Table 5** は共重合結果である。**Table 5** から判る通り、トリアルキルアルミニウム開始剤系もその反応性はトリエチルほう素系とほぼ同一である。しかしながらこの場合、生成共重合体は白緑色に着色し、塩化メチレンに対する溶解性はひどく悪い。共重合体の IR スペクトルはカルボキシレートを示し、明らかに錯体を形成しているようである。

**Table 4** Copolymerization at various temperature<sup>a)</sup>

Exp. No.	Temp. °C	Time h	Raw Subs.		Precipitated Sub.	
			g	%	g	% <sup>b)</sup>
26	50	3	0.44	7	0.15	35
18	R. T.	48	0.79	12	0.42	53
20	5	48	0.06	1	0.05	90
15	0	168	0.18	3	0.15	86

a) 2-IPN, 4.25 g; MSA, 2.45 g;  $BEt_3$  1 mol% based on both monomers;  $[CHP]/[BEt_3] = 1.1/1.0$ ; Toluene 20 ml.

b) Precipitated Sub./Raw Subs.  $\times 100$

**Table 5** Copolymerization with  $Al(i-Bu)_3-X$  initiatorsystem<sup>a)</sup>

Exp. No.	Substance X	Raw Subs.		Precipitate dSub.	
		g	%	g	% <sup>c)</sup>
29	CHP	0.70	10	0.21	31
44 <sup>b)</sup>	TBH	0.85	13	—	—
30	BPO	0.78	12	0.49	63
45	AIBN	0.58	9	—	—

a) 2-IPN, 4.25 g; MSA, 2.45 g;  $Al(i-Bu)_3$ , 1 mol% based on both monomers;  $[X]/[Al(i-Bu)_3] = 1/1$ ; Toluene 20 ml; R. T.; 48h.

b) After 72h.

c) Precipitated Sub./Raw Subs.  $\times 100$

**Table 6** Copolymerization by UV—Initiated AIBN—Decomposition<sup>a)</sup>

Exp. No.	Temp. °C	Yield	
		g	% <sup>b)</sup>
38	5	3.15	30
39	-5	1.50	14
40	-15	0.95	9

a) 2-IPN 6.72 g; MSA 11.76 g; THF 40 ml; AIBN 30 mg; 15h.

b) Yield based on 1 : 1 mixture.

ある。

モノマー 1 とモノマー 2 から共重合体を得る他の可能性は、低温で AIBN—光増感ラジカル共重合である。ここでは UV 照射のため、高圧水銀ランプを用い、内部照射法により共重合を試みた。結果を **Table 6** に示す。光照射法によればかなり低温でも共重合は可能であることがわかった。

#### 4. 結 語

2-イソプロペニルナフタレンは無水マレイン酸と、トルエン中、1 : 1 の EDA 錯体を形成するが、このものは、M. L. Hallensleben が報告しているように交互共重合には入らず Diels-Alder 付加体を形成する。

トリエチルほう素—第 2 成分系開始剤は、本共重合のための良好な開始剤系であるが、第 2 成分としては、ヒドロペルオキシドが良い。本開始剤系を用いた、2-イソプロペニルナフタレンと無水マレイン酸との共重合では、常に Diels-Alder 付加反応が競争するが、開始剤成分のモル比を、ヒドロペルオキシド過多にして、反応初期で反応を停止するか、低温で重合を行うかのいずれかの方法により共重合体のみが得られる。又、AIBN 光増感 UV 法による低温重合も、共重合体を得る効果的な方法である。

#### 文 献

- 1) K. W. Doak, M. A. Deahl, I. H. Christmas; *Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **1**, 151 (1960).
- 2) H. Hopff, H. Lüssi; *Makromol. Chem.*, **62**, 31 (1963).
- 3) M. L. Hallensleben, I. Lumme; *ibid.*, **144**, 261 (1971).
- 4) D. Engel, R. C. Schulz; *ibid.*, **180**, 2987 (1979).
- 5) 大津, 木下; “高分子合成の実験法”, 化学同人 (1972).

- 6) Y. Yamashita et al.; *Kogyo Kagaku Zasshi (Japan)*,  
70, 2027 (1967).
- 7) J. Furukawa et al.; *Polym. Journal (Japan)*, 2,  
475 (1971).