

メタクリル酸とその *n*-アルキルエステル類との共重合反応性

野口章公^{a)}，榊井康司^{a)}，近藤伸一^{a)}，葛谷昌之^{a)}

岐薬紀要 (1992) 41 : 23-29

要約：メタクリル酸 (MAA) とその *n*-アルキルエステル類 (RMA) との共重合反応性を調べた結果，ベンゼン中の反応において RMA のアルキル鎖の増長に伴うモノマー反応性比の大きな変化が認められたが，カルボン酸中の反応においてはその変化は僅かであった。モノマー反応性比に対するアルキル鎖長の影響およびその溶媒効果の特徴，さらに重合成長反応性に対する水素結合の影響についての分子軌道計算結果を用いた摂動エネルギーによる評価より，モノマー反応性比に対する *n*-アルキル鎖の立体的影響は小さいこと，また，実験結果におけるモノマー反応性比の変化は主として反応溶液中における MAA の水素結合会合平衡の影響によることが示された。

索引用語：共重合，メタクリル酸，メタクリル酸 *n*-アルキルエステル，モノマー反応性比，連鎖分布，水素結合，分子軌道，摂動エネルギー

Copolymerization Reactivity of Methacrylic Acid with Its *n*-Alkyl Esters

AKIHIRO NOGUCHI^{a)}，YASUSHI MASUI^{a)}，SHIN-ICHI KONDO^{a)} and MASAYUKI KUZUYA^{a)}

Ann. Proc. Gifu Pharm. Univ. (1992) 41 : 23-29

Abstract : The effect of the alkyl group on copolymerization of methacrylic acid(MAA) with its *n*-alkyl esters (RMA) was investigated. The monomer reactivity ratios largely varied with alkyl group length in reactions in benzene. This effect was not so great in reactions in carboxylic acids. The steric effects of alkyl groups on copolymerization would thus appear slight and variations in the reactivity ratio to possibly be due to variations in the hydrogen-bonding equilibria of MAA. The effects of the hydrogen bond on propagation reactivity were also discussed by perturbation energy based on quantum chemical calculations.

Keyphrases : copolymerization, methacrylic acid, *n*-alkyl methacrylate, monomer reactivity ratio, sequence distribution, hydrogen bond, molecular orbital, perturbation energy

水素結合による分子間相互作用において水素結合部位周辺の疎水的構造環境はその構造特異性の発現の重要な因子であり，低分子化合物の分野においてはその相互作用の特異性に基づいた数多くの機能性分子の設計が報告されている。¹⁾ 一方，合成高分子の分野では水素結合性モノマー²⁾ や長いアルキル側鎖の導入³⁾ が高分子の応用面における物性

a) 岐阜薬科大学薬品物理化学教室

岐阜市三田洞東 5 丁目 6-1

a) Laboratory of Pharmaceutical Physical Chemistry,

Gifu Pharmaceutical University,

6-1, Mitahora-higashi 5 chome, Gifu 502

Received February 28, 1992

The Annual Proceedings of Gifu

Pharmaceutical University,

ISSN 0434-0094, CODEN : GYDYA 9

や機能の改質に有効であることは知られているが、その基礎的研究は比較的少ない。

高分子の分子間相互作用における構造特異性の評価において、その構造特性に関する知見は極めて重要である。本研究は、水素結合部位と疎水性部位を有する代表的な高分子の一つであるメタクリル酸 (MAA) と種々の鎖長のその *n*-アルキルエステル類 (RMA) との共重合体の構造特性について基礎的な知見を得る目的で、共重合体の構造特性が共重合反応と密接な関連性を有していること、また、MAA と RMA 類との共重合反応はアルキル鎖の立体的影響⁴⁻⁶⁾に加え MAA と溶媒分子等との水素結合会合体の立体的影響の可能性も考えられ興味深いことより、その共重合反応性について詳細に検討した。

実験の部

1. モノマーおよびその他の試薬

MAA とそのメチル (MMA), エチル (EMA), *n*-ブチル (*n*-BMA), *n*-ヘキシル (*n*-HMA), *n*-ドデシル (*n*-DdMA) および *n*-オクタデシルエステル (*n*-OdMA) は市販品 (東京化成工業株) を窒素気流中で減圧蒸留して用いた。ベンゼン, 酢酸, *n*-カプリン酸および 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はいずれも市販品を常法に従って精製して用いた。

2. 共重合

MAA と RMA 類との共重合はベンゼン中、モノマー混合物濃度 50% にて AIBN を開始剤として 0.5% 加え、窒素雰囲気下 60°C で行った。また、MAA と MMA および MAA と *n*-DdMA の共重合を酢酸および *n*-カプリン酸中にて上と同条件下および 5 倍量の溶媒中にて行った。生成共重合体は再沈殿を繰り返して精製し、60°C にて 24 時間乾燥した後、分析に用いた。共重合の重合率は 10% 以下に留めた。

共重合体のモノマー組成は元素分析および ¹H-NMR スペクトルにより決定した。また、モノマー反応性比は曲線合致法⁷⁾を用いて決定した。

計算の部

メタクリル酸およびその重合成長末端ラジカルのモデル、2-メチルプロピオン酸-2-イルラジカル、およびそれらの蟻酸分子を相手とする 3 種類の水素結合モデル構造について、閉殻構造およびその水素結合構造についてはそれぞれ MNDO 法⁸⁾ および MNDO/H 法⁹⁾ により、また、開殻構造についてはそれらの UHF 法¹⁰⁾ を用いて分子軌道計算を行った。計算には名古屋大学大型計算機センター FACOM M-780/20 大型計算機を用いた。

分子軌道計算結果の値を用い、Klopman による¹¹⁾ 下式により重合成長反応の摂動エネルギーを計算した。

$$\Delta E = - \frac{Q_r Q_s}{R_{rs} \epsilon} + \frac{(C_r C_s^* \Delta \beta)^2}{|E_r - E_s^*|} + \frac{(C_r^* C_s \Delta \beta)^2}{|E_r^* - E_s|}$$

ここで、*Q* は真正電荷、*R_{rs}* は遷移状態における反応中心間の距離 (2.3 Å),¹²⁾ ϵ は溶媒ベンゼンの誘電率 (2.3), *C* は反応中心の軌道係数、*E* は軌道エネルギー準位、 $\Delta \beta$ は炭素-炭素間結合距離 2.3 Å における共鳴積分の値 (3.9 eV) であり、* は最低空軌道を表す。

結 果 と 考 察

MAA (M_1) と RMA (M_2) とのベンゼン中での共重合反応結果から求めたモノマー反応性比 (r_1 , r_2 値) およびそのアルキル鎖長依存性をそれぞれ Table 1 および Fig. 1 に示した。Fig. 1 より, アルキル鎖の増長に伴う r_1 値 (k_{11}/k_{12} , k_{12} は M_1 から成る成長末端ラジカルと M_2 の成長反応の速度定数) の大きな増大と r_2 値の僅かな減少が示された。

これらのモノマー反応性比の変化の原因としては, アルキル鎖の立体障害およびモノマー分子間の水素結合会合平衡の影響が考えられる。そこで, これらの因子の影響を調べるために, 酢酸および *n*-カプリン酸中において MAA と MMA および *n*-DdMA との共重合反応性を調べ, ベンゼン中の反応結果との比較を行った。すなわち, アルキル鎖の立体的影響によるものであれば, 異なる溶媒中においてもベンゼン中の反応結果と同様なモノマー反応性比の変化が示されるものと考えられる。また, 立体障害がモノマー反応性比に影響を及ぼす因子であるならば, 長いアルキル鎖を有する *n*-カプリン酸中の反応においては, MAA と *n*-カプリン酸との水素結合会合構造の立体障害により r_1 値の減少と r_2 値の増大が示されるものと考えられる。その共重合反応結果をベンゼン中の反応結果とともに Table 1 および Fig. 1 に示した。

Fig. 1 から明らかなように, ベンゼン中の結果と比較してカルボン酸中ではアルキル鎖の増長に伴う r_1 値の増加率が大きく減少することが示された。また, 酢酸から *n*-カプリン酸への溶媒の変化に伴うモノマー反応性比の変化は,

Table 1 Monomer Reactivity Ratios for MAA (M_1)-RMA (M_2) Copolymerizations^{a)}

Solvent	RMA(M_2)	r_1	r_2	r_1r_2
Benzene	MMA	1.37	0.57	0.78
	EMA	1.47	0.55	0.80
	<i>n</i> -BMA	1.59	0.44	0.70
	<i>n</i> -HMA	1.65	0.41	0.67
	<i>n</i> -DdMA	2.14	0.35	0.75
	<i>n</i> -OdMA	2.52	0.39	0.99
Acetic acid	MMA	1.41	0.98	1.38
	<i>n</i> -DdMA	1.58	0.92	1.46
<i>n</i> -Capric acid	MMA	1.42	0.83	1.18
	<i>n</i> -DdMA	1.65	0.74	1.23

a) Polymerizations were carried out in 50% concentrations of monomer mixtures in solvents.

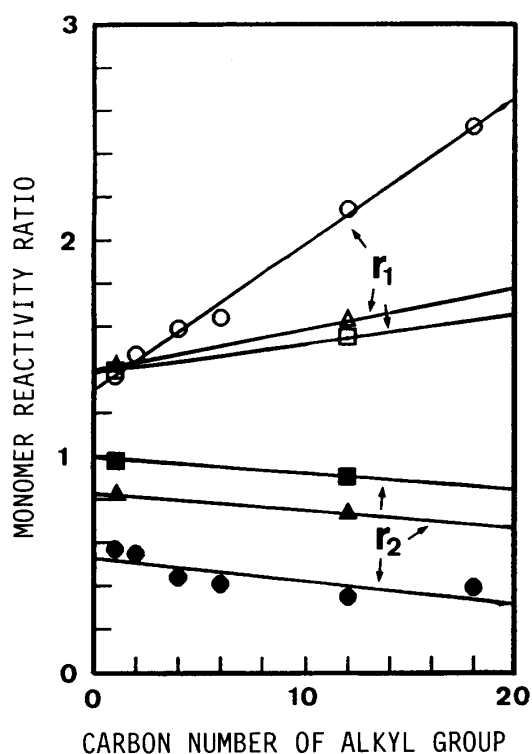


Fig. 1 Plots of Monomer Reactivity Ratios for MAA (M_1)-RMA (M_2) Copolymerizations in Benzene (\circ , \bullet), Acetic Acid (\square , \blacksquare), and *n*-Capric Acid (\triangle , \blacktriangle) against the Number of Carbon Atoms in the Alkyl Group in *n*-Alkyl Methacrylates

上で示した MAA と *n*-カプリン酸との会合による立体障害に基づく予想とは逆であった。これらの結果より、MAA と RMA 類との共重合反応に対するアルキル鎖の立体的影響は、RMA 類の単独重合⁴⁾ やスチレンとの共重合⁵⁾ について報告されている結果と同様に、小さいことが示された。

そこで、次に、共重合反応性に対するモノマー分子間の水素結合会合平衡の影響について検討した。モノマー分子間の水素結合会合平衡に影響を及ぼす因子としては、一定重量パーセント濃度で共重合反応を行ったことによりアルキル鎖の増長に伴って反応溶液中のモノマー類のモル濃度が低下していることやアルキル鎖の増長に伴い RMA 分子の疎水性が増大することが考えられる。共重合反応に対する濃度の影響について、MAA と MMA および MAA と *n*-DdMA との 1:1 のモノマー仕込み比での共重合反応を 5 倍量の溶媒を用いて行い、得られる共重合体の組成により検討した。

Table 2 の結果において、溶媒分子の強い水素結合能によりモノマー類の水素結合状態の濃度による変化が比較的小さいと考えられるカルボン酸中においては希釈による共重合体組成の変化は殆ど認められなかったが、モノマー間の会合平衡の濃度依存性が大きいと考えられるベンゼン中での MAA と MMA との共重合において希釈による共重合体中の MAA 組成の明らかな増加が認められた。これらの結果より、モノマー間の水素結合会合平衡が MAA と RMA との共重合反応性に影響を及ぼすことが示唆された。

共重合反応に対する水素結合の影響については数多くの研究があり、¹³⁾ MMA についてはプロトン供与性溶媒中において MMA 成長ラジカル末端に対する MMA の反応性が低下することが知られている。¹⁴⁾ また、MAA については、塊重合および無極性溶媒中での重合において反応性が高いことが知られており、¹⁵⁾ 水素結合による自己会合に伴う電子状態の変化または重合成長末端での会合による局所濃度増大効果がその反応性の変化の原因と考えられているが明確な結論は得られていない。

我々は、先に、MAA およびアクリル酸モノマーの重合成長反応性に対する水素結合の影響を CNDO/2 法を用いた分子軌道計算による軌道特性に基づいて検討し、鎖状水素結合による反応性の向上および環状水素結合の影響の小さいこと等を報告した。¹⁶⁾ 今回、半経験的分子軌道法 (MNDO 法⁸⁾ および MNDO/H 法⁹⁾ とそれらの UHF 法¹⁰⁾ の計算結果を用いて重合成長反応の摂動エネルギー (ΔE) の計算を行うことにより水素結合の影響を詳細に検討した。計

Table 2 Effects of Concentration for MAA (M_1)-RMA (M_2) Copolymerizations^{a)}

RMA	Conc. ^{b)} (%)	[M_1] in copolymer (mole fraction)		
		In Benzene	In Acetic acid	In <i>n</i> -Capric acid
MMA	50	0.593	0.561	0.583
	16.7	0.638	0.551	0.582
<i>n</i> -DdMA	50	0.693	0.561	0.599
	16.7	0.704	0.562	0.592

a) Polymerizations were carried out for 50 : 50 (mol%) monomer mixtures.

b) Concentration of a monomer mixture in a solvent.

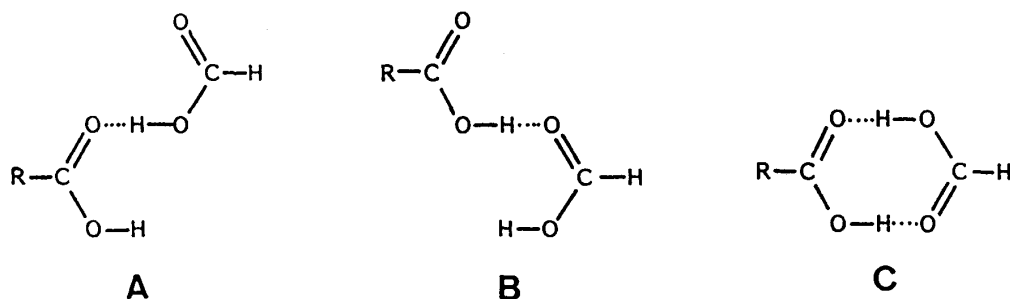


Fig. 2 Calculated Hydrogen-Bonded Structures of Methacrylic Acids ($R = -CH(CH_3)=CH_2$)

Table 3 Perturbation Energies (eV) for Propagation Reactions in Radical Polymerizations of Methacrylic Acid^{a)}

Radical Monomer	Free	Open(A)	Open(B)	Cyclic(C)
Free	0.905	0.880	0.926	0.897
Open(A)	0.886	0.860	0.907	0.878
Open(B)	0.914	0.890	0.934	0.906
Cyclic(C)	0.897	0.872	0.918	0.889

a) Terms, “Open (A)”, “Open (B)”, and “Cyclic (C)”, represent the hydrogen-bonded forms of methacrylic acid. See Fig. 2.

算に用いた水素結合構造を Fig. 2 に、摂動エネルギーの計算値を Table 3 に示した。

Table 3 の結果より、ラジカル種, モノマー種ともに単分子状態での反応性と比較してモノマーのカルボニル酸素の水素結合構造 (A) では反応性の低下が, カルボキシル基プロトンの水素結合構造 (B) では反応性の上昇が, また, 環状水素結合構造 (C) では僅かであるが反応性の低下が示された。構造 A および構造 B の計算結果は MMA について報告されている実験事実^{14,16)} と一致したが, 構造 C の計算結果は MAA の共重合反応性に関する実験事実¹⁵⁾ を再現しなかった。これら摂動エネルギーの計算結果について本研究で示されたモノマー反応性比の変化との対応を調べた結果を以下に示す。

Fig. 1 より, ベンゼンからカルボン酸への溶媒の変化において, アルキル鎖長にかかわらず r_2 値が大きく増大するという特徴が示される。この溶媒の変化において, RMA の水素結合状態に対する構造 A の寄与が大きく増加するものと考えられ, 摂動エネルギーの計算結果および既知の実験事実を考慮すれば, k_{22} 値の減少は確かなものと考えられる。したがって, r_2 値の増大は k_{21} 値の大きな減少によることが示される。一方, この溶媒の変化に伴う r_1 値の変化については, 長いアルキル鎖を有する *n*-DdMA との共重合では大きな減少が示されたが, アルキル鎖の短い MMA との共重合においては殆ど変化が見られなかった。 r_2 値に関係する k_{21} 値の大きな減少については, MAA (M_1) の水素結合状態がベンゼン中では RMA との会合により反応性の高い構造 B の寄与を含み, 一方, カルボン酸中では反応性の低い構造 C の寄与を多く含むと考えれば摂動エネルギーの計算結果と対応させることができるが, r_1 値の変化は摂動エネルギーの計算結果によってうまく説明することができなかった。

MAA と MMA との共重合反応性において、ベンゼンからカルボン酸への溶媒の変化により r_1 値が殆ど変化が殆どしなかったことから、 r_1 値に関する k_{11} 値と k_{12} 値はその溶媒の変化において同じように変化していることが示される。 r_2 値に関する k_{21} 値が大きく減少することより、 k_{11} 値も大きく減少するものと考えられ、したがって k_{12} 値も大きく減少するものと考えられる。また、ベンゼン中の反応におけるアルキル鎖の増長に伴う r_1 値の大きな増大を k_{11} 値の増大によるものと考えれば、モノマー反応性比の変化は MAA (M_1) に関する成長反応の速度定数の変化としてモノマー分子間の水素結合会合平衡に関係付けることができる。すなわち、ベンゼンからカルボン酸への溶媒の変化に伴う k_{11} 値、 k_{12} 値および k_{21} 値の低下はカルボン酸によるモノマー分子間の会合の抑制と、また、ベンゼン中の反応において示されたアルキル鎖の増長に伴う k_{11} 値の増大は水素受容性の水素結合溶媒として作用する RMA の濃度の低下および RMA の疎水性の増大による MAA の自

己会合体の存在比の増加と対応する。この対応関係に加え、摂動エネルギーの計算において MAA の自己会合による反応性の増大が再現されなかったことを考慮すると、本研究において示されたモノマー反応性比の変化は、MAA の水素結合に基づく重合成長ラジカル末端近傍での局所的なモノマー濃度の増大効果によるものと考えられる。

次に、実験により得られたモノマー反応性比の値をもとに共重合体の構造特性について考察した。まず、Table 1 に示した共重合体の交互性の指標である $r_1 r_2$ 値より、ベンゼン中でのアルキル鎖長による交互性の差異に比較してベンゼンから酢酸への溶媒の変化による差異がより大きいことが示される。また、ベンゼン中の反応で得られる MAA と MMA および MAA と n -DdMA との共重合体、および酢酸中の反応で得られる MAA と MMA との共重合体について、モノマー反応性比の値を用いて M_1 - M_2 又は M_2 - M_1 の diad 連鎖の分率 $F_{12,21}$ および M_1 - M_2 - M_1 又は M_2 - M_1 - M_2 の triad 連鎖の分率 $F_{121,212}$ の共重合体組成依存性を調べた結果、Fig. 3 に示したように、ベンゼン中の反応で得られる共重合体においてもアルキル鎖長の違いによる連鎖分布の差異は僅かであることが示された。したがって、同一の溶媒を用いて合成した共重合体については、共重合体組成が同じであるならば、その連鎖分布はアルキル鎖長によらず殆ど同じであることが示された。また、共重合反応に対するアルキル鎖長の立体的影響が小さいことより、タクティシティーについてもその差異は小さいものと考えられる。

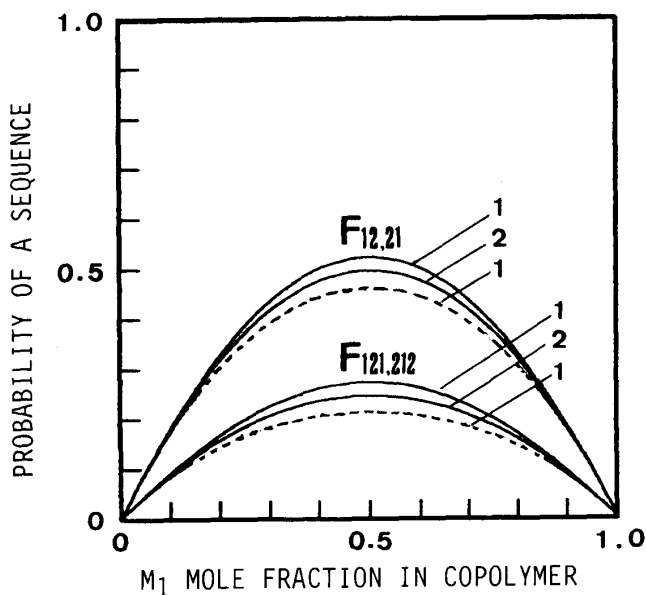


Fig. 3 Probabilities of Diad (M_1 - M_2 or M_2 - M_1) and Triad (M_1 - M_2 - M_1 or M_2 - M_1 - M_2) Sequences Calculated Using Observed Monomer Reactivity Ratios for MAA-MMA (1) and MAA- n -OdMA (2) Copolymerizations in Benzene (—) and Acetic Acid (-----)

引用文献

- 1) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.*, **23**, 399(1990) ; M.C. Etter, *ibid.*, **23**, 120(1990) ; M.C. Etter, S.M. Reutzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2586 (1991).
- 2) F. Higuchi, J. Muto, *Phys. Lett.*, **A81**, 95 (1981) ; *Idem, ibid.*, **A86**, 51 (1981) ; V.V. Rodchenkova, S.A. Tsogoeva, T.M. Muraveva, L.K. Denisov, B.M. Uzhinov, *Opt. Spectrosc.*, **60**, 35(1986) ; J. Muto, H. Tada, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 1172 (1988).
- 3) Y.H. Bae, T. Okano, S.W. Kim, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 481 (1987) ; C.L. McCormick, T. Nonaka, C.B. Johnson, *Polymer*, **29**, 731 (1988) ; 上遠野浩樹, 丸山 厚, 讃井浩平, 岡野光夫, 桜井靖久, 高分子学会論文集, **38**, 3182(1989) ; M. Yamaguchi, A. Tsutsumi, *Polym. J.*, **22**, 781(1990) ; M. Yamaguchi, M. Tezuka, A. Tsutsumi, *Polym. J.*, **23**, 55 (1991).
- 4) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polym. Sci., Pt. A*, **2**, 2901 (1964).
- 5) C.S. Marvel, R. Schwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6003(1957) ; T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polym. Sci.*, **B3**, 113 (1965) ; 大津隆行, 伊藤俊男, 井本 稔, 工化雑, **69**, 204 (1966) ; T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2257 (1966) ; T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polym. Sci., Pt. C*, **16**, 2121 (1967).
- 6) T. Tamikado, Y. Iwakura, *J. Polym. Sci.*, **36**, 529 (1959).
- 7) B. Yamada, M. Itahasi, T. Otsu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1719 (1978).
- 8) M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
- 9) K.Y. Burnstein, A.N. Isaev, *Theor. Chim. Acta*, **64**, 397 (1984).
- 10) P. Bischof, G. Friedrich, *J. Comput. Chem.*, **3**, 486 (1982).
- 11) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968).
- 12) 井本 稔, 酒井章吾, 大内辰郎, 日化, **1985**, 91.
- 13) K. Plochoka, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C20**, 67 (1981) and references cited therein.
- 14) T. Ito, T. Otsu, *J. Macromol. Chem., Pt. A*, **3**, 197 (1969).
- 15) A.V. Ryabov, Yu. D. Semchikov, N.N. Slavnitskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **145**, 822 (1962) ; A.F. Nikolayev, V.M. Galperin, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **9**, 2469(1967) ; G. Markert, H. Pennewiss, *Angew. Makromol. Chem.*, **11**, 53(1970) ; A.V. Ryabov, Yu. D. Semchikov, N.N. Slavnitskaya, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **12**, 553 (1970) ; V.D. Bezuglyj, I.B. Voskresenskaya, T.A. Alekseeva, M.M. Gerner, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **17**, 100(1975) ; G.A. Stahl, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 371(1981) ; H. Boudevska, O. Todorova, *Makromol. Chem.*, **186**, 1711 (1985).
- 16) M. Kuzuya, T. Kawaguchi, T. Daikyo, T. Okuda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 77 (1985).