

# N-置換シトラコンイミドの合成と重合

大石 勉\*・藤本 稔\*・木村 規\*\*

Syntheses and Polymerizations of *N*-Substituted Citraconimides

Tsutomu OISHI, Minoru FUJIMOTO and Tadashi KIMURA

## Abstract

Homopolymerizations and copolymerizations of *N*-phenylcitraconimide (I), *N*-benzylcitraconimide (II), *N*-*n*-hexylcitraconimide (III), *N*-*n*-butylcitraconimide (IV), and *N*-*i*-propylcitraconimide (V) were carried out at 60°C by using azobisisobutyronitrile as an initiator in tetrahydrofuran. The conversion for homopolymerizations of *N*-substituted citraconimides at 60°C for 3~6 hrs was less than 5%.

The reactivity ratios were determined as  $r_1=0.004$ ,  $r_2=0.18$ ;  $r_1=0.059$ ,  $r_2=0.24$ ;  $r_1=0.017$ ,  $r_2=0.43$ ;  $r_1=0.048$ ,  $r_2=0.19$ ;  $r_1=0.056$ ,  $r_2=0.31$  for the copolymerizations of I, II, III, IV, and V ( $M_1$ ) with styrene ( $M_2$ ), respectively.

The  $Q$  and  $e$  values calculated from these reactivity ratios were  $Q=0.65$ ,  $e=1.89$  for I;  $Q=0.79$ ,  $e=1.26$  for II;  $Q=0.40$ ,  $e=1.42$  for III;  $Q=0.94$ ,  $e=1.37$  for IV; and  $Q=0.66$ ,  $e=1.20$  for V.

## 1. 緒 言

$\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和二塩基酸の重合に関する研究の一環として、これまでに *N*-置換マレイミド (RMI) の重合を行ない報告<sup>1)~6)</sup> した。今回、マレイミドの  $\alpha$  位にメチル基を有する  $\alpha$ -メチル-*N*-置換マレイミドすなわち、*N*-置換シトラコンイミド (RCI) を合成しその重合性を検討した。すなわち、*N*-*i*-プロピルシトラコンイミド (*i*-PCI), *N*-*n*-ブチルシトラコンイミド (*n*-BCI), *N*-*n*-ヘキシルシトラコンイミド (*n*-HCI), *N*-ベンジルシトラコンイミド (BZCI), および *N*-フェニ

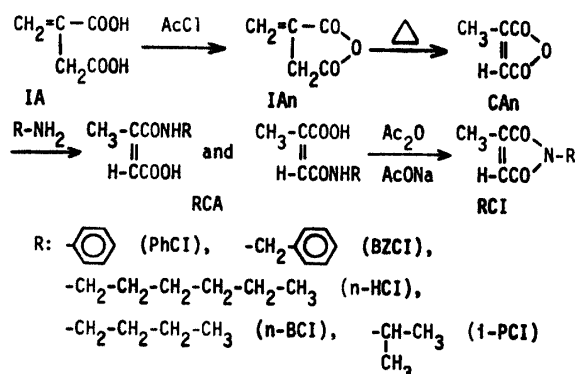
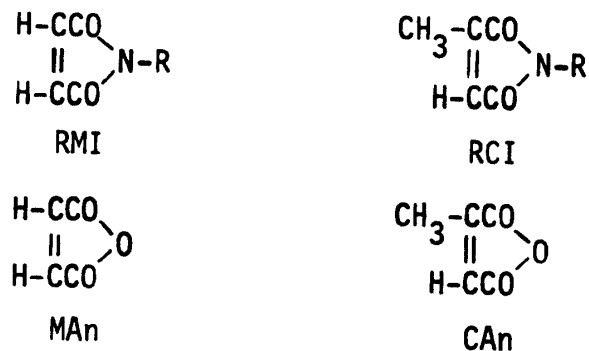
ルシトラコンイミド (PhCI) を合成し、ラジカル単独重合、およびスチレン (St) との共重合を行ない同じ環状構造を有する RMI の重合性と比較検討した。

なおこれまでに無水シトラコン酸と St<sup>7)8)</sup>, メタクリル酸メチルとの共重合<sup>9)</sup> は行なわれているが、窒素を含むシトラコン酸誘導体の重合に関する研究はなされていない。

## 2. 実 験

### 2.1 RCI の合成

RCI は Scheme 1 の経路で合成した。



\* 工業短期大学部工業化学科

\*\* 工業化学科

Scheme 1

### 2.1.1 無水イタコン酸の合成<sup>10)</sup>

イタコン酸 250 g (1.9 mol) と塩化アセチル 500 ml を湯浴中 50°C で攪拌しながら加熱還流した。イタコン酸が完全に溶解した後、さらに30分攪拌および加熱還流を続けた。つぎに 60°C で減圧蒸留し、過剰の塩化アセチル、酢酸などを取り除き、さらにトルエン 70 ml を加え共沸させて酢酸の除去を完全に行なった。この操作を 2~3 回繰り返した後、エーテルに注ぎ込むと無色針状結晶の無水イタコン酸が析出した。これを濾過し、乾燥した。収率 70%, mp. 68~9°C

### 2.1.2 無水シトラコン酸の合成<sup>11)</sup>

無水イタコン酸をナス形フラスコ中、常圧ですみやかに蓄留 (bp. 210~215°C) した。得られた無水シトラコン酸をさらに減圧下で再蒸留した。収率 70%, bp. 105~110°C/22 mmHg

### 2.1.3 RCI の合成

RCI の合成は Mehta ら<sup>12)</sup> の方法により行なった。いま一例として BZCI の合成について述べる。無水シトラコン酸 56.0 g (0.5 mol) を 1000 ml の三口フラスコに入れ、溶媒としてエーテル 300 ml を加えた。フラスコには還流冷却器、かきまぜ装置、および滴下ロートをつける。これにベンジルアミン 53.5 g (0.5 mol) を 100 ml のエーテルに溶解したものを約 1 時間で攪拌しながら滴下した。反応温度は 0~5°C に保ち、滴下終了後さらに 1 時間攪拌を続けた。反応終了後、白色沈殿を濾別し減圧下で乾燥して、*N*-ベンジルシトラコンアミド酸 73.5 g (0.33 mol) を得た。(mp. 105~9°C, 収率 67%)

次に *N*-ベンジルシトラコンアミド酸 (異性体を含む) 22 g (0.1 mol) を 500 ml のナス形フラスコに入れ、脱水剤として無水酢酸 100 ml, 触媒として酢酸ナトリウム 6 g を加え 60~70°C で 1 時間攪拌した。反応後 1 時間放冷し、約 500 ml の氷水の中に入れた。この溶液に炭酸水素ナトリウムを加え 4 時間攪拌した後、エーテルで抽出して炭酸カリウムで乾燥した。つぎにエーテルを除去して減圧蒸留した。

bp. 168°C/7 mmHg, 収率 41%

得られた RCI は IR, NMR スペクトル, および元素分析より確認を行なった。

## 2.3 重 合

### 2.3.1 単独重合

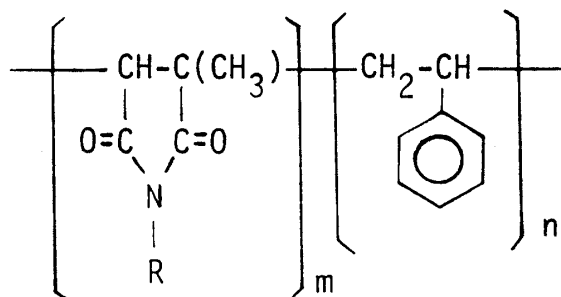
洗浄した封管用ガラス管に RCI および一定量の AIBN を溶解させた THF を仕込み窒素置換後溶封した。これを 60°C の恒温槽中で振りまぜながら重合した。所定時間後開封し、その内容を多量のメタノール中に投入して生成ポリマーを沈殿させた。沈殿を濾別してメタノールで十分洗浄後、減圧下で乾燥してポリマーを得た。

ル中に投入して生成ポリマーを沈殿させた。沈殿を濾別してメタノールで十分洗浄後、減圧下で乾燥してポリマーを得た。

### 2.3.2 共 重 合

RCI と St 系の共重合を AIBN を開始剤とし、THF 中 60°C で行なった。重合方法は単独重合と同様である。

コポリマーの組成は窒素の元素分析値より、次式で求めた。



$$d[M_1] = m / (m + n)$$

$$= M_2 N / \{1401.0 - (M_1 - M_2) N\}$$

$d[M_1]$ : コポリマー中の  $M_1$  のモル分率

$m$ : コポリマー中の RCI の数

$n$ : コポリマー中の St の数

$M_1$ : RCI の分子量

$M_2$ : St の分子量

$N$ : 窒素の分析値 (%)

## 3. 結果および考察

### 3.1 RCI の合成

RCI の融点, 沸点, 収率および元素分析値を表 1 に示す。表中の収率は *N*-置換シトラコンアミド酸から相当するイミドに至るもので、そのままモノマーとして十分使用できる RCI の収率である。また元素分析値は計算値とよく一致している。

つぎに IR, NMR スペクトルデータを表 2 に示した。表中の PhCI の IR スペクトルデータは KBr 錠剤法によるもので、他の RCI の IR スペクトルデータは Neat によるものである。また、NMR スペクトルはいずれも重クロロホルム溶液中、テトラメチルシランを基準物質にして測定したものである。いま、RCI の NMR スペクトルの代表例として PhCI のそれを図 1 に示した。

### 3.2 重 合

5 種の RCI の単独重合を AIBN の濃度  $3.0 \times 10^{-3}$

Table 1 Melting points, boiling points, yields, and elemental analyses of N-substituted citraconimides

Monomer	mp, [bp] (°C)	Yield (%)	Elemental analyses					
			H (%)		C (%)		N (%)	
			Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found
PhCI <sup>1)</sup>	95-7	30	4.85	4.68	70.58	70.15	17.09	17.21
BZCI <sup>2)</sup>	[168/7]	41	5.51	5.49	71.63	71.52	15.90	15.79
n-HCI <sup>3)</sup>	[139-40/17]	36	8.78	8.75	67.66	67.82	16.39	16.50
n-BCI <sup>4)</sup>	[118-9/16]	43	7.84	7.90	64.65	64.59	19.14	19.12
i-PCI <sup>5)</sup>	[86/9]	40	7.24	7.19	62.73	62.58	20.89	20.92

1) N-Phenylcitraconimide, 2) N-Benzylcitraconimide, 3) N-n-Hexylcitraconimide, 4) N-n-Butylcitraconimide, 5) N-i-Propylcitraconimide.

Table 2 IR, NMR data for N-substituted citraconimides

Monomer	IR (cm <sup>-1</sup> )		NMR (δ ppm)	
	ν <sub>C=O</sub>	ν <sub>C=C</sub>	H-	CH <sub>3</sub> -
PhCI	1750, 1700	1640	6.45 <sup>d</sup>	2.15 <sup>d</sup>
BZCI	1775, 1705	1645	6.29 <sup>d</sup>	1.91 <sup>d</sup>
n-HCI	1780, 1710	1650	6.42 <sup>d</sup>	2.12 <sup>d</sup>
n-BCI	1770, 1705	1635	6.40 <sup>d</sup>	2.18 <sup>d</sup>
i-PCI	1760, 1705	1640	6.27 <sup>d</sup>	2.02 <sup>d</sup>

Table 3 Copolymerizations of N-substituted citraconimide (M<sub>1</sub>) with styrene (M<sub>2</sub>) in THF at 60°C

Monomer	M <sub>1</sub> mol% in monomer	Time (min)	Con- version (%)	N- Analysis (%)	M <sub>1</sub> mol% in co- polymer
PhCI*	19.8	120	11.0	3.86	37.2
	39.8	120	10.8	4.34	43.5
	49.8	120	10.5	4.55	46.3
	59.5	120	8.2	4.59	46.9
	80.2	120	5.4	4.76	49.3
BZCI*	18.3	120	11.5	3.38	38.1
	40.0	120	14.7	3.91	39.9
	48.7	120	13.1	3.96	42.6
	59.2	120	15.2	4.16	43.5
	80.1	120	11.6	4.05	41.9
n-HCI*	20.2	120	10.7	3.35	31.9
	40.8	120	12.1	3.92	39.2
	49.7	120	10.1	4.19	42.8
	60.0	120	11.8	4.04	40.8
	80.0	120	9.9	4.64	49.4
n-BCI*	19.4	195	16.3	4.14	37.8
	40.1	120	15.4	4.73	44.7
	50.0	120	14.2	4.83	45.9
	60.2	120	13.8	5.01	48.1
	80.1	120	10.9	5.45	53.7
i-PCI*	20.0	120	8.0	3.92	33.9
	40.0	120	8.8	4.52	41.7
	50.3	120	8.5	4.72	42.1
	58.5	120	9.7	4.96	44.6
	80.0	120	9.8	5.31	48.5

\* [AIBN] = 3.04 × 10<sup>-2</sup> mol/l, THF = 2 ml.

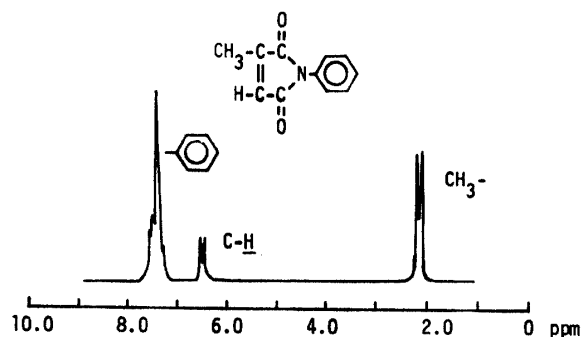


Fig. 1 The NMR spectrum of N-phenylcitraconimide in deuteriochloroform.

mol/l, 2 ml の THF 中 60°C で行なったところ, 3 時間ではいずれも収量は得られず, 6 時間では沈殿剤のメタノールがわずかに白濁する程度であった。また, AIBN の濃度を 2 倍濃くして同様の実験を行なったが, ほとんどポリマーは得られなかった。RMI においていずれも単独重合性は良いこと<sup>1)~3)</sup> から考えると, RCI の単独重合性の劣るのは α-メチル基による立体障害が大きな原因だと思われる。また RMI の単独重合速度は置換基 R が電子供与性であるほど大となった。しかし, RCI の場合には, 置換基 R の効果は α-メチル基の立体障害などのため判別できなかった。

つぎに, St との共重合結果を表 3 に示す。共重合は

いずれも終始均一系で進行した。またコポリマーはすべて白色粉末状であった。表3から明らかなように、仕込みモノマー中の RCI ( $M_1$ ) のモル分率が大きくなるほど共重合速度は小となる傾向を示した。これは仕込みモノマー中の RCI の量が増加することにより、RCI モノマー同種反発作用が増大し、また  $\alpha$ -メチル基の立体障害も増大するためと考えられる。共重合結果から求めた単量体-共重合体組成曲線を図2、3に示した。図から明らかなように、PhCI, BZCI,  $n$ -HCl,  $n$ -BCI, および  $i$ -PCI の重合性はいずれも小さく、コポリマー中での含有率はいずれも St より低くなった。

つぎに、Fineman-Ross 法によりモノマー反応性比 ( $r_1, r_2$ ), Alfrey, Price の  $Q, e$  値を求めた。これらの値を表4に示す。なお PhCI-St 系,  $n$ -BCI-St 系においては重合率が高くなったので Mayo-Lewis の積分式により得られる  $r_1, r_2$  を検討したが、表4の値はその範囲内なので Fineman-Ross 法の値を取り  $Q, e$  値を算出した。

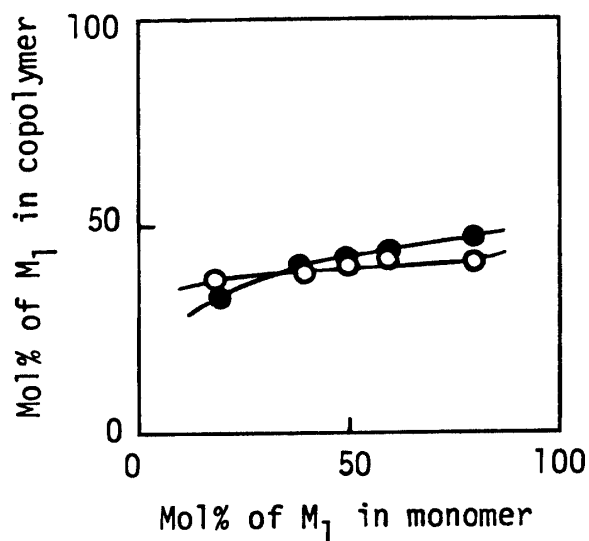


Fig. 2 Copolymer composition curves of RCI ( $M_1$ ) and St ( $M_2$ ) in THF at 60°C.

○: BZCI-St ●:  $i$ -PCI-St

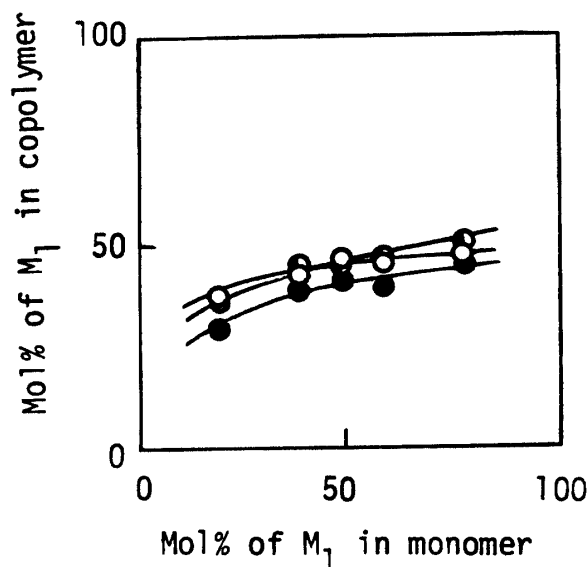
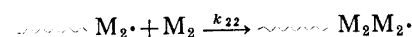
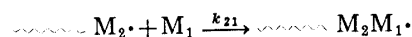
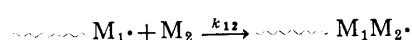
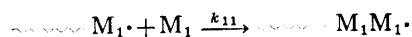


Fig. 3 Copolymer composition curves of RCI ( $M_1$ ) and St ( $M_2$ ) in THF at 60°C.

○: PhCI-St ●:  $n$ -HCl-St ◐:  $n$ -BCI-St



$$r_1 = k_{11}/k_{12}$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21}$$

表4から明らかなように、RCIのステリルラジカルに対する相対反応性 ( $1/r_2$ ) と St の RCI ラジカルに対する相対反応性 ( $1/r_1$ ) を比較すると、 $1/r_1$  の方が大きな値となった。つまり、

$$k_{12}/k_{11} > k_{21}/k_{22}$$

となる。定常状態において

$$k_{12}[M_1\cdot][M_2] = k_{21}[M_2\cdot][M_1]$$

Table 4 Copolymerization parameters of  $N$ -substituted citraconimides

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$1/r_1$	$r_2$	$1/r_2$	$Q_1$	$e_1$
PhCI	St	0.004	250.0	0.18	5.6	0.65	1.89
BZCI	St	0.059	17.0	0.24	4.2	0.79	1.26
$n$ -HCl	St	0.017	58.8	0.43	2.3	0.40	1.42
$n$ -BCI	St	0.048	20.8	0.19	5.3	0.94	1.37
$i$ -PCI	St	0.056	17.9	0.31	3.2	0.66	1.20

であり、初期においては  $k_{12} \approx k_{21}$  とみることができるとすれば上の関係は  $k_{11} < k_{22}$  となる。このことは RCI における二重結合部の  $\delta+$  どうしの同種反発作用、St における  $\delta-$  どうしの反発作用で説明できる。つまり RCI の  $e$  値は 1.20~1.89 と大きく、St の  $e$  値は -0.8 であるので、付加重合の際 St( $M_2$ ) と St( $M_2$ ) との間に生じる反発作用は RCI( $M_1$ ) と RCI( $M_1$ ) との間に生じるそれよりも小さい。だから速度定数  $k_{22} > k_{21}$  となるものと思われる。しかし、これだけでは  $1/r_2$  と  $1/r_1$  の大きな値のひらきを説明するには不十分である。先に RCI の単独重合性は悪いと述べた。その理由として、炭素間二重結合のすぐ近くにある  $\alpha$ -メチル基の立体障害をあげた。つまり RCI( $M_1$ ) はラジカルに対して低反応性である。とすれば

$$k_{12} > k_{11}, k_{22} > k_{21}$$

となる。以上の効果が相乗して、

$$k_{12}/k_{11} \gg k_{21}/k_{22}$$

となるものと考えられる。

また、 $Q$  値はいずれも 0.2 よりも大きく、共役系モノマーであることを示している。また RMI<sup>1)-8)</sup> と比較したところ  $Q$  値はほとんど同じ値であった。

$e$  値を見ると、カルボニル基の影響のためかなり大きな値を示すが、RMI の  $e$  値<sup>1)-8)</sup> と比較するとわずかながら小さくなった。これは  $\alpha$ -メチル基の電子供与性のため二重結合部の  $\delta+$  性が弱められたためであろう。

いま、RMI-St 系共重合と比較した場合<sup>1)-8)</sup> RMI-St 系共重合はほとんど交互共重合に近いコポリマーが得られるのに対し、RCI-St 系の場合にはそのような傾向は認められなかった。この原因も  $Q$  値より  $e$

値から判断すると判りやすい。つまり、RCI の  $Q$  値は RMI のそれとほとんど同じ値であるが、 $e$  値はわずかながら RCI の方が小さくなり、St という  $\delta-$  性に富んだモノマーに対しても、交互共重合体を与えなかったものと思われる。

謝辞：元素分析をしていただいた工学部の庄井博士 文部技官、短大部の百衣正昭文部技官に深謝する。

付記：本研究は日本化学会第36春季年会（1977年4月（大阪））で発表した。

## 文 献

- 1) 大石 勉, 木村 規: 高分子論文集, **32**, 380 (1975)
- 2) 大石 勉, 木村 規: 同上, **33**, 141 (1976)
- 3) 大石 勉, 木村 規: 同上, **33**, 685 (1976)
- 4) 青木晃信, 大石 勉, 木村 規: 同上, **34**, 341 (1977)
- 5) 大石 勉, 青木晃信, 木村 規: 同上, **34**, 577 (1977)
- 6) 大石 勉, 木村 規: 山口大学工学部研究報告, **27**, 103 (1977)
- 7) E. C. Chapin, G. E. Ham, C. L. Mills: *J. Polymer Sci.*, **4**, 597 (1949), *J. Polymer Sci.*, **55**, S-6 (1961)
- 8) T. V. Sheremeteva and G. N. Larina: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **162**, 1323 (1965), from *C. A.*, **63**, 11713c (1965)
- 9) A. M. North, D. Postlethwaite: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2843 (1966)
- 10) 瀬尾 至: 修士論文 (1975)
- 11) R. L. Shrines, S. G. Ford and L. J. Roll: "Organic Syntheses," Collect. Voll. **II**, Wiley, New York, N. Y., (1950) p. 140
- 12) N. B. Metha, A. P. Phillips, F. F. Lui, and R. E. Brooks: *J. Org. Chem.*, **25**, 1012 (1960)
- 13) 大津隆行: 高分子合成の化学, 化学同人 (1968) p. 108  
(昭和 54 年 4 月 12 日 受理)