

(日本化学会誌, 1974, (11), p. 2186~2190)

N-ビニルピリダジノン誘導体の重合における ピリダジノン環の共役効果¹⁾²⁾

(1974 年 4 月 16 日 受理)

松原 凱男・吉原 正邦・前嶋 俊壽*

3-(2-ビニル)-6-メチル-4,5-ジヒドロピリダジノン〔2〕の重合をいろいろの条件下で行ない、3-(2-ビニル)-6-メチルピリダジノン〔1〕の反応性と比較検討した。

〔2〕はカチオン触媒で重合体を与えたのに対して、〔1〕はカチオン重合を起こさなかった。また〔2〕のラジカル単独重合速度は〔1〕にくらべてかなり小さかった。ラジカル共重合の結果、〔2〕では $Q=0.33$ および $e=-1.23$ が得られた。アクリロニトリルとの光共重合を行なったところ、交互共重合体を与えたが、電子スペクトルからは電荷移動吸収帯を認められなかった。

水素結合パラメーター (γ) を測定したところ、〔2〕では $\gamma=8.0$ および〔1〕では $\gamma=9.6$ が得られた。またアンビデントアニオンの求核反応に対する添加効果を調べたところ、〔1〕の方が〔2〕よりも大きな加速効果が認められた。

これらの結果、〔1〕ではカルボニル基と N 原子上の不対電子ならびに環内二重結合の関与したピリダジノン環内共役安定化によってその反応性が支配されていることが判明した。

1 緒 言

従来、著者は核酸塩基類似化合物でありピリダジノン誘導体の重合性について研究を行ってきた^{3)~7)}。既報では⁷⁾、3-(2-ビニル)-6-メチルピリダジノン〔1〕のラジカル重合において、溶媒の影響がみられたこと、また〔1〕の $Q=0.54$ および $e=-0.54$ という値が得られたことなどから、ピリダジノン環のカルボニル基と N 原子上の不対電子との共役によって生ずる環内共役安定性がその反応性を大きく支配していることを示唆した。

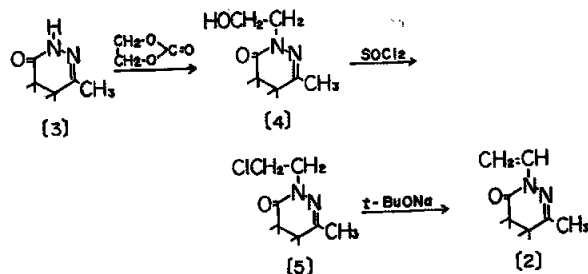
そこで本報ではこれらの点をさらに詳細に検討するため、〔1〕の環内が飽和した化合物 3-(2-ビニル)-6-メチル-4,5-ジヒドロピリダジノン〔2〕を合成して、いろいろの条件下で重合を行ない、既報の結果⁷⁾と合わせてピリダジノン環の挙動について考察した。

2 実 験

2.1 〔2〕の合成

〔2〕は次式の反応にしたがって合成した。

- この報文を“ピリダジノンおよびピリダジノン誘導体の重合に関する研究 (第 11 報)”とする。
- 前報(第 10 報), Y. Matsubara, T. Nakanishi, M. Yoshihara, T. Maeshima, *J. Polym. Sci., B*, 11, 303(1973).
- 近畿大学理工学部, 577 東大阪市小若江
- 松原凱男, 吉原正邦, 前嶋俊壽, 工化, 74, 477(1971).
- 松原凱男, 吉原正邦, 前嶋俊壽, 工化, 74, 1909(1971).
- 松原凱男, 吉原正邦, 前嶋俊壽, 工化, 74, 2163(1971).
- Y. Matsubara, M. Noguchi, M. Yoshihara, T. Maeshima *Chem. Lett.*, 1973, 601.
- 松原凱男, 京地健二, 吉原正邦, 前嶋俊壽, 日化, 1973, 1992.



3-(2H)-6-メチル-4,5-ジヒドロピリダジノン〔3〕は熊谷の方法⁸⁾にしたがって、レブリン酸とヒドラジンヒドレートから合成した。収率 90%, mp 82°C。つぎに、〔3〕を 1 mol, 炭酸エチレン 1.5 mol および少量の NaOH をジメチルホルムアミド (DMF) 1000 ml に溶かし、8 時間還流した。反応混合物を減圧蒸留 (142~145°C/2 mmHg) して、3-(2-ヒドロキシエチル)-6-メチル-4,5-ジヒドロピリダジノン〔4〕を 60% 得た。

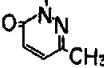
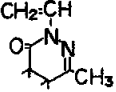
1 mol の〔4〕を 800 ml の無水のクロロホルムに溶かし、反応温度を 0~10°C にたもちながらかきまぜ、1 mol の SOCl_2 を徐々に滴下した。30 分間かきまぜを行なったのち、反応混合物を減圧蒸留したところ、90% の 3-(2-クロロエチル)-6-メチル-4,5-ジヒドロピリダジノン〔5〕が得られた。bp 105°C/2 mmHg。

つぎに、40 g の金属ナトリウムを 800 ml の無水 t-ブタノールに溶かし、1 mol の〔5〕をかきまぜながら 30°C で徐々に滴下した。4 時間かきまぜたのち、反応混合物を希塩酸で中和し、クロロホルムで抽出した。抽出物を減圧蒸留して 20% の〔2〕を得た。85°C/2 mmHg。

いずれの化合物もガスクロマトグラフィーならびに UV, IR お

8) 熊谷万平, 日化, 81, 495(1960).

Table 1 Results of homopolymerizations of [1] and [2] under various conditions

Monomer	(g)	Initiator (mg)	Solvent (ml)	Temperature (°C)	Time (hr)	Conversion (%)	Rate (%/hr)	\bar{M}_n^c
$\text{CH}_2=\text{CH}$  (1)	0.530	AIBN (2)	Benzene (2)	60	2	14.47 ^d	7.24	—
	0.501	AIBN (2)	Dioxane (2)	60	2	19.13 ^d	9.57	—
	1.010	AIBN (2)	DMF (2)	60	2	10.78	5.39	5320
	a)	a)	DMF	15	6	1.18	0.20	4100
$\text{CH}_2=\text{CH}$  (2)	0.30	AIBN (2)	Benzene (1)	60	46	23.98	0.52	4230
	0.30	AIBN (2)	Dioxane (1)	60	46	22.40	0.49	4340
	0.30	AIBN (2)	DMF (1)	60	6	6.68	1.11	4280
	0.30	b)	DMF (1)	15	60	0	—	—
	0.552	H ₂ SO ₄ (0.78)	CH ₂ Cl ₂ (2)	0	20	0	—	—
	0.552	BF ₃ OEt ₂ (1.14)	CH ₂ Cl ₂ (2)	0	1	2.48	2.48	1210
	0.552	TiCl ₄ (1.52)	CH ₂ Cl ₂ (2)	0	1	4.78	4.78	1420
	0.552	SbCl ₅ (2.39)	CH ₂ Cl ₂ (2)	0	1	9.82	9.82	1360

a) Photopolymerization, $[M]=2$ mol/l.

b) Photopolymerization.

c) VPO method, in DMF at 70.3°C.

d) Heterogeneous system.

よび NMR スペクトルにより確認し, 表3に[2]の結果を示した。

なお, この脱塩化水素反応において, 3-(2*H*)-6-メチル-4,5-ジヒドロピリダジノン[3]および3-(2-ビニル)-6-メチル-5-エチルピリダジノン[6]が確認された。これらのはっきりした生成機構についてはまだ不明であるが, 反応温度が高くなるほどまた反応時間が長くなるほど[3]および[6]の生成量が多くなる傾向が認められた⁹⁾。

2.2 重合

ラジカル単独および共重合はいずれも所定量のモノマー, 溶媒および開始剤をガラス管中に加え, 脱気溶封後, 所定の温度で静置して行なった。反応混合物をエーテルに注入し, 生成物はDMFおよびエーテルから再沈殿をくり返して精製した。

カチオン重合は溶媒に塩化メチレンを用いて, 窒素気流中で行なった。操作法およびポリマーの精製は上記と同様に行なった。

2.3 その他の試薬の精製および分析法

その他試薬および溶媒の精製ならびに IR, NMR および UV スペクトルならびに元素分析などは常法あるいは既報⁷⁾にしたがって行なった。

3 結果および考察

3.1 単独重合

[2]の単独重合をいろいろの条件下で行ない, [1]の結果と合わせて表1に示した。

[2]は BF₃OEt₂, TiCl₄ および SbCl₅ のような Lewis 酸によってカチオン重合が進行した。一方, [1]はいずれのカチオン開始剤を用いても重合が進行せず, 反応温度を 80°C まで上昇

9) NMR スペクトルによって[3]の4-および5-位のプロトン交換を5% NaOD 中, 反応温度 35°C で追跡したところ, 5-位のプロトンは約4時間で, また4-位のプロトンは約10時間でほぼ100%交換されたことから, 5-位あるいは4-位のプロトン引き抜きが最初の段階として作用しているのではないかと考えられるが, 詳細な機構については現在検討中である。

させてもやはりポリマーは得られなかった。ラジカル共重合の項でも述べるように, おそらく[1]と[2]でビニル基の電荷密度あるいはピリダジノン環の共役安定性などの相違によるものであろう。なお, カチオン重合で得られたポリマーの性質および構造などについては現在検討中で, つぎの機会に報告する予定にしている。

表1でもう一つ興味あることは, [1]のラジカル重合速度が[2]のそれにくらべてずいぶん大きいことである。また, [1]では光照射でポリマーが得られているのに対して[2]では60時間かけても重合は進行しなかった。ここでも, ビニル基の電荷密度ならびに環内共役の効果が作用したものではないかと考えられる。

3.2 ラジカル共重合

[2]とスチレン(St), メチルメタクリレート(MMA)および

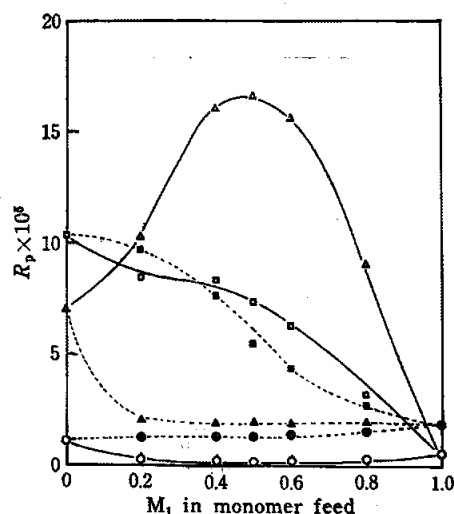


Fig. 1 Copolymerization rates of [1] and [2] (M_1) with St, MMA, and AN in DMF at 60°C

$[M_1]+[M_2]=2$ mol/l, $[AIBN]=1 \times 10^{-2}$ mol/l

—○—: [2]-St, —□—: [2]-MMA, —△—: [2]-AN, —●—: [1]-St, —■—: [1]-MMA, —▲—: [1]-AN

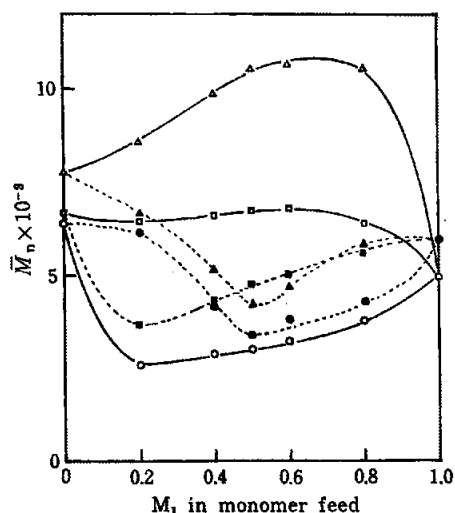


Fig. 2 Molecular weight of copolymer for copolymerizations of [1] and [2] (M_1) with St, MMA, and AN in DMF at 60°C

$[M_1] + [M_2] = 2 \text{ mol/l}$, $[AIBN] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

—○—: [2]-St, —□—: [2]-MMA, —△—: [2]-AN, —●—: [1]-St, —■—: [1]-MMA, —▲—: [1]-AN

アクリロニトリル (AN) とのラジカル共重合を DMF 中、60°C で行なった。図 1 および 2 には共重合速度 (R_p) および共重合体の分子量 (\bar{M}_n) の結果を [1] のそれと合わせて示した。共重合速度について St 系では [1] の方が [2] よりも R_p が大きくなっているが、MMA 系および AN 系ではいずれも [2] の方が R_p は大きい。また、AN-[1] 系では仕込み組成が 1:1 のところで R_p が最大となっている。共重合体の分子量は [1] の系はいずれも両モノマーの仕込み組成が増すにつれて減少する影響を示すが、[2] の系では St 系を除き増大する影響を示した。

図 3 には各系の共重合体組成曲線を示し、モノマー反応性比は Fineman-Ross 法で決定した。[1] の系ではいずれも理想共重

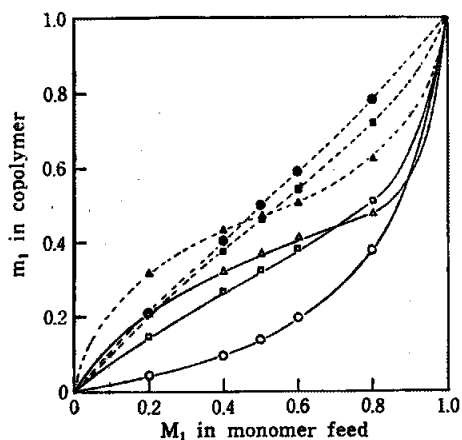


Fig. 3 Copolymer composition curves for copolymerizations of [1] and [2] (M_1) with St, MMA, and AN in DMF at 60°C

$[M_1] + [M_2] = 2 \text{ mol/l}$, $[AIBN] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

—○—: [2]-St, —□—: [2]-MMA, —△—: [2]-AN, —●—: [1]-St, —■—: [1]-MMA, —▲—: [1]-AN

合の傾向がみられるのに対して [2] では St および MMA 系は [1] の系より反応性が低下していることがわかる。また [2]-AN 系ではかなり交互共重合性にすぐれた傾向が認められ、また共重合速度および分子量から電荷移動が関与しているのではないと思われる。そこで電子スペクトルによる連続変化法で調べたところ、電荷移動吸収帯が認められなかった。一方、[2]-AN 系の光共重合を行なったところ、共重合速度は 1:1 のところで最大を示し、組成はラジカル共重合よりもさらに交互性がよくなっている (図 4)。

共重合パラメーターを表 2 に示した。表 2 でもっとも興味あることは、[1] の $Q = 0.54$ および $e = -0.54$ に対して [2] では $Q = 0.33$ および $e = -1.23$ となっていて、明らかにその反応性にかかなり違いがみられることである。おそらく、これはピリダジノン環内の共役性の相違によるものと考えられる。したがって、つぎにこの点について検討した。

表 3 には [1] および [2] の各スペクトルの結果を示した。[1] の IR スペクトルをみると、各吸収帯はいずれも [2] にくらべて長波長側にシフトして、その共役能にかかなり違いのあることが推測される。同様な傾向は NMR および UV スペクトルにおいても観測される。一方、IR スペクトルにおける CH_3OD による OD シフトから求められる水素結合パラメーター (τ) を Crowley の方法¹⁰⁾にしたがって測定したところ (表 4)、

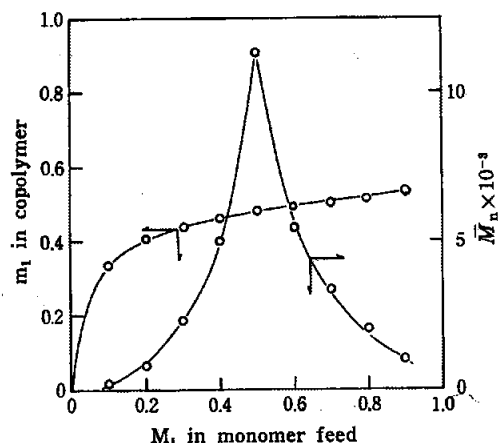


Fig. 4 Copolymerization rate and copolymer composition curve for photocopolymerization of [1] (M_1) with AN in DMF at 15°C

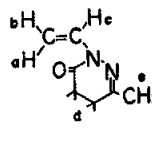
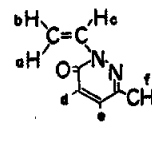
$[M_1] + [M_2] = 1 \text{ mol/l}$

Table 2 Monomer reactivity ratio and Q , e values for radical copolymerizations of [1] and [2] with St, MMA, and AN in DMF at 60°C

M_1	M_2	r_1	r_2	Q_1	e_1
[2]	St	0.13	5.20	0.31	-1.34
	MMA	0.11	1.20	0.35	-1.02
	AN	0.02	0.72	0.07	-0.86
	AN ^{a)}	0.02	0.10	—	—
	Average			0.24	-1.10
[1]	St	0.90	0.90	0.74	-0.34
	MMA	0.47	0.71	0.72	-0.63
	AN	0.22	0.30	0.36	-0.45
	Average			0.54	-0.54

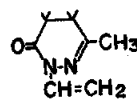
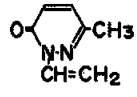
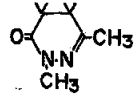
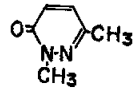
a) Photocopolymerization.

Table 3 Results of IR, NMR, and UV spectra of [1] and [2]

	IR spectra (cm ⁻¹)	NMR spectra 60 MHz in CDCl ₃		UV spectra in H ₂ O λ _{max} nm (ε _{max})		
		(ppm)	(Hz)	Monomer		Polymer
				n-π*	π-π*	
Liquid						
 [2]	ν _{C=O}	1676	a : 5.51 (d)	J _{ab} : 0, J _{ac} : 15.6		
	ν _{C=O} (V)	1651	b : 4.41 (d)	J _{bc} : 9.6		232 (12930)
	δ _{OH} (V)	978	c : 7.31 (q)		300 (500)	237
	δ _{CH} (V)	893	d : 2.40 (s)			261 (sh 6600)
	ν _{CH} (M)	1364	e : 2.01 (s)			
KBr disk						
 [1]	ν _{C=O}	1660	a : 5.76 (d)	J _{ab} : 0, J _{ac} : 15.6		
	ν _{C=O} (V)	1640	b : 4.93 (d)	J _{bc} : 9.6		200 (29200)
	δ _{CH} (V)	970	c : 7.68 (q)		314 (6494)	292
	δ _{CH} (V)	895	d : 2.33 (s)			220 (sh 14900)
	δ _{OH} (M)	1368	e : 7.02 (d)	J _{ef} : 9.6		
	ν _{C=O} (R)	1602	f : 6.82 (d)			
	δ _{CH} (R)	840				

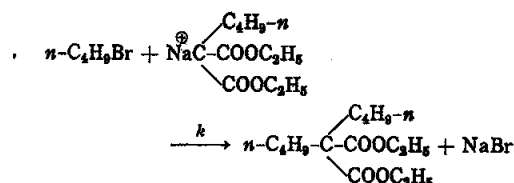
V : Vinyl group, M : Methyl group, R : Ring, s : Singlet, d : Doublet, q : Quadruplet, sh : Shoulder.

Table 4 Hydrogen bonding parameter and rate of the alkylation of diethyl sodio-*n*-butyl malonate with *n*-butyl bromide

		Hydrogen bonding parameter τ	Alkylation	
			k _{87.6°C} (×10 ⁶ sec ⁻¹)	Relative rate
 [2]		8.0	7.09	1
 [1]		9.6	7.40	1.04
 [7]		10.3	9.61	1
 [8]		10.6	12.92	1.34

[2] より [1] の方が大きな値を示し、明らかに [1] のカルボニル酸素は [2] にくらべて電荷密度が高いことを示している。また、Zaugg らの方法¹¹⁾ にしたがって、次式のアンビデントア

ニオンの反応性に対する [1] および [2] の添加効果を調べてみると(表4), $k_{[1]}/k_{[2]}=1.04$ および $k_{[7]}/k_{[8]}=1.34$ と、いずれにしても環内不飽和ピリダジノンの方が大きな加速効果を示した。



以上, [1] および [2] のイオンおよびラジカル重合性ならびに極性能の検討結果から, [1] では次式のようなカルボニル基とN原子上の不対電子ならびに環内二重結合の関与した環内共役によって安定化され, 一方, [2] ではこのような効果が減少したものと考えられる。したがって, Q値は [1] の方が大きく, また e 値は [2] の方が負に大きくなったものであろう。



本研究に御協力下さいました前田経路, 津山邦雄両君に心から感謝します。

Conjugative Effect of the Pyridazinone Ring on the Polymerizabilities of *N*-Vinylpyridazinones†

Yoshio MATSUBARA, Masakuni YOSHIHARA and Toshihisa MAESHIMA

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Kinki University, Higashi-Osaka-shi 577 Japan*

3-(2-Vinyl)-6-methyl-4,5-dihydropyridazinone [2], whose conjugation ability will be expected rather smaller than 3-(2-vinyl)-6-methylpyridazinone [1], has been polymerized under various reaction conditions and the results were discussed in terms of the conjugation stability of the pyridazinone ring.

Cationic catalysts were found to give homopolymer of [2] but not that of [1]. It was noted that the radical polymerization rate of [2] was rather lower than that of [1] (Table 1). Radical copolymerizations of [2] and [1] with styrene (St), methyl methacrylate (MMA), and acrylonitrile (AN) have been carried out and the average *Q* and *e* values were obtained as 0.33 and -1.23 for [2] and 0.54 and -0.54 for [1], respectively (Table 2).

Hydrogen bonding parameters (*γ*), using CH₃OD, were determined as 8.0 for [2] and 9.6 for [1], respectively (Table 4). While, it was observed that [1] was more effective than [2] in accelerating the nucleophilic reaction of sodium *n*-butyl malonate with *n*-butyl bromide.

All these observations clearly suggest that the pyridazinone ring in [1] is stabilized by the effective ring conjugation among the carbonyl group, a pair of electrons on a nitrogen atom and the double bond in the ring.

† Polymerization of Pyridazine and Pyridazinone Derivatives. XI.