表 4 種々の繊維への MMA のグラフト化
(MMA 4.7 g, 水 60 ml, 乳化剤 0.15 g:90℃, 2 hr)

繊維種類	繊維 (g)	全収量 (g)	全重合率 (%)	単独重合体収量 (g)	$\bar{P}_n \cdot 10^{-4}$	グラフト重合体 (g)	重量増加率 (%)	グラフト重合率 (%)	グラフト効率 (%)
レーヨン	0.504	0.827	6.9	0.026	—	0.801	58.9	6.3	92.1
麻	0.479	3.254	59.0	2.251	1.78	1.003	110.0	11.2	18.9
絹	0.373	5.018	98.8	0.758	0.70	4.260	1041.0	82.7	83.7
羊毛	0.505	0.702	4.2	0.078	—	0.624	23.5	1.7	39.5
ビニロン	0.493	2.295	33.3	0.975	1.37	1.320	167.9	13.3	34.8
ベスロン	0.599	1.115	11.0	0.258	0.84	0.857	43.1	5.5	50.0
ナイロン	0.481	1.687	25.7	1.194	—	0.494	2.1	—	—
テトロン	0.500	0.735	5.0	0.225	—	0.511	2.6	—	—

このような、ナイロンなどの高分子が、やはり重縮合反応を無触媒的に促進し得ることが報告されているが²⁹⁾、上記の問題に関連して興味のあることであろう。絹やナイロンの重合開始に関連して、天然ゴム・水系による MMA の無触媒重合も検討したが⁸⁾、その結果からおそらく天然ゴム中にふくまれるタンパク質が重合開始に寄与するものと考えた。

以上のほかすでに、セルロース・水・四塩化炭素系をもちいる比較的低温での 1-ビニル-2-メチルイミダゾールの無触媒重合^{12,13)}、イミダゾール・四塩化炭素系によるビニル重合¹⁴⁾についても報告した。後者の場合、重合系にセルロースや複素環ビニル重合体を添加すれば、重合がかなり促進されることがみとめられているが、マトリックス反応の例であり得るかどうかわからないが、セルロース・水系による無触媒重合との関連で、将来さらにくわしい検討を行なってみたい問題である。

一文 献—

- 井本, 近藤, 竹本, *Makromol. Chem.*, **89**, 165 (1965).
- 井本, 近藤, 竹本, 工化, **68**, 1302 (1965).
- 近藤, 山田, 竹本, 井本, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 536 (1966).
- 井本, 竹本, 近藤, *Makromol. Chem.*, **98**, 74 (1966).
- 井本, 竹本, 大槻, *Makromol. Chem.*, **104**, 244 (1967).

- 井本, 竹本, 東, 喜多, 近藤, *Makromol. Chem.*, **107**, 188 (1967).
- 井本, 竹本, 須藤, *Makromol. Chem.*, 印刷中.
- 竹本, 近藤, 岩坂, 井本, *Makromol. Chem.*, 投稿中.
- 井本, 竹本, 大黒, 泉林, 高分子研究発表会 (1967-4, 神戸) 発表.
- 久布白, 竹本, 井本, 東海支部大会 (1967-10, 名古屋) 発表.
- 林, 木下, 井本, 東海支部大会 (1967-10, 名古屋) 発表.
- 井本, 竹本, 須藤, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 413 (1967).
- 井本, 竹本, 須藤, 東, *J. Polymer Sci. C.*, 印刷中.
- 井本, 竹本, 大槻, 上田, 田原, 東, *Makromol. Chem.*, 印刷中.
- C. Simionescu, D. Feldman, S. Oprea, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 65 (1964).
- 木村, 滝谷, 井本, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 2012 (1962).
- 木村, 小栗, 上野, 日化年会 (1966-4) 発表.
- 近藤, 工化, **70**, 2195 (1967).
- 田中, 織学誌, 投稿中.
- 井本, 大津ら, *Makromol. Chem.*, **65**, 174, 180 (1963); **82**, 277 (1965).
- 井本(立), 松原, *J. Polymer Sci.*, **56**, S 4 (1962); **A**, **2** 4573 (1964).
- F. Cramer, W. Kampe, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1115 (1965).
- N. Heunrich, F. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1121 (1965).
- F. Cramer, G. Mackensen, *Angew. Chem.*, **78**, 641 (1966).
- 仲矢, 須藤, 竹本, 井本, 工化, **70**, 1949 (1967).
- S. M. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1628 (1957).
- N. S. Goodman, S. M. Siegel, *Nature*, **184**, 53 (1959).
- S. M. Siegel, *Experientia*, **16**, 358 (1960).
- S. G. Clark, P. F. Holt, C. W. Wert, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1500 (1957).

ラジカル重合における反応物質の置換基効果 —極性, 共鳴, 立体効果の評価—

大 津 隆 行^{*1}

1 は じ め に

ラジカル重合におけるビニルモノマーの構造と反応性の関係については既に古くから研究され、モノマー中の置換基による立体効果が無視されるような場合には共鳴効果ならびに極性効果によって取扱われた。これには有名な Alfrey, Price の Q, e 論¹⁾があり、 $M_1\cdot$ と M_2 の付加反応の速度定数 (k_{12}) が (1) 式で表わされるという仮定にもとづいている。

*1 Takayuki OTSU 大阪市立大学工学部応用化学科：大阪府住吉区杉本町。

$$k_{12}=P_1Q_2 e^{-e_1e_2} \tag{1}$$

ここで、 P_1 は $M_1\cdot$ の反応性、 Q_2 は M_2 の共鳴安定化、 e_1 と e_2 はそれぞれ $M_1\cdot$ と M_2 の極性効果であり、モノマーとそのラジカルの e 値は等しいと仮定されている。いま、スチレンを基準モノマーに選び、その $Q=1.0$, $e=-0.8$ と仮定すると共重合におけるモノマー反応性比 (r_1 および r_2) を用いて多くのビニルモノマーの Q, e 値が算出され²⁾、モノマーの重合・共重合性を説明する上に広く用いられている。また (1) 式の取扱いは連鎖移動³⁾ 反応にも拡張され³⁾、さらに仮定に対する再検討が加えられた^{4,5)}。一方、Bamford ら⁶⁾はポリマーラジカルのトルエンからの水素

引抜き反応の速度定数 (k_{3T}) をそのラジカルの一般反応性 ($\log k_{3T}$) とし, 種々の物質との反応の速度定数 (k_S) が (2) 式で表わされることを見出した。

$$\log k_S = \log k_{3T} + \alpha\sigma + \beta \quad (2)$$

ここで, $\log k_{3T}$ および σ はラジカルの共鳴および極性因子であり, β および α は反応物質固有の共鳴および極性因子である。ただし, σ は Hammett の σ 値であり, α は -5.3σ に等しいことが実験的に確かめられた。

山本, 大津^{7,8)}はラジカル反応における置換基効果を定量化する目的で従来の Hammett 式 (3) に共鳴効果を考慮した一般化 Hammett 式 (4) を提案した。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma \quad (3)$$

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma + \gamma E_R \quad (4)$$

ここで, k および k_0 は置換体および無置換体の速度定数, σ および E_R は置換基固有の極性置換基定数^{*2}および共鳴置換基定数, ならびに ρ および γ は極性および共鳴の程度を表わす反応定数である。(3) 式はイオン反応において多数の成立例が報告されているが, ラジカル反応では成立しない例が多い^{*3}。これはラジカル反応で置換基の共鳴効果が無視できないためと考えられ, (4) 式が成立するなら得られた ρ, γ 値より置換基による極性と共鳴効果が評価できると考えられる。本稿ではラジカル重合より得られるデータにもとづいて (4) 式による置換基効果についてのべる。

また, 反応位置が置換基と共役していない場合には共鳴効果は重要とならず, むしろ立体効果が極性効果と共に重要となる場合がある。このような場合の取扱いに Taft の関係式 (5) がある¹⁰⁾。

$$\log(k/k_0) = \rho^*\sigma^* + \delta E_S \quad (5)$$

ここで σ^* はメチル基を基準とした極性置換基定数, E_S は立体置換基定数であり, ρ^* および δ は極性および立体効果の程度をしめす反応定数である。(5) 式はメタクリル酸アルキルなどのラジカル付加反応におけるエステルアルキル基の効果を考察する場合に有用と考えられる。本稿ではこのような場合の取扱いについてもものべることにする。

2 (4) 式による極性ならびに共鳴効果の評価

2.1 (4) 式の意味

置換基だけが異なる一連の反応の活性化自由エネルギーにおよぼす構造の効果は置換基の立体効果が無視できる場合には共鳴効果と極性効果の独立の寄与の和として表わされると考えられる。いま, このような効果が置換基固有の函数として表わされるならば (4) 式は容易に誘導される。

(4) 式で, イオン反応におけるごとく一般に共鳴効果が極性効果に比して無視できるような場合には $\gamma=0$ となり, 通常の Hammett 式 (3) が成立することになる。一方, ラジカル反応においては共鳴効果は無視できず, 一般に ρ 値は小さく, γ 値は

大きくなる⁷⁾。反応性が結合エネルギー効果によって支配される場合 ($\rho=0$) には, (4) 式は (6) 式となる。

$$\log(k/k_0) = \gamma E_R \quad (6)$$

(6) 式が近似的に成立する例も二, 三認められている⁷⁾。

ラジカル反応で共鳴効果を考慮した Hammett 関係式としては右田-島村式 (7)¹¹⁾ および木下-井本式 (8)¹²⁾ がある。それぞれラジカルアリレーションおよび置換スチレンの共重合より導かれたものである。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma + \tau_P \quad (7)$$

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma + R \quad (8)$$

ここで τ_P および R はそれらの反応の共鳴置換基定数であり, (4) 式の γE_R に対応するものである。また, これら関係式は (1) および (2) 式と同じ形である。(1) および (4) 式はそれぞれ (9) および (10) 式のごとく書ける。

$$\log k_{12} = \log P_1 - e_1 e_2 + \log Q_2 \quad (9)$$

$$\log k = \log k_0 + \rho\sigma + \gamma E_R \quad (10)$$

(10) 式を (2) および (9) 式と比較すると, 何れも右辺第 1 項は攻撃ラジカルの基準物質に対する一般反応性 (共鳴), 第 2 項は攻撃ラジカルおよび反応物質に基づく極性効果, ならびに第 3 項は反応物質の共鳴安定化の項である。 E_R と Q, β, τ_P および R の間に比例関係のあることが見出された⁷⁾。

2.2 (4) 式の E_R 値の算出

(6) 式が成立するような反応が見出されるならば E_R の決定は容易である。しかし始めからこのような反応を見出すことは不可能であった。そこで, ポリスチリルラジカルによる置換基クメンからの水素引抜き反応 (連鎖移動反応) を基準反応^{*4}に選び (図 2 参照), その反応の $\rho=0.7, \gamma=1.0$ と仮定して, (11) 式より E_R 値を算出した。

$$E_R = \log(k/k_0) - 0.7\sigma \quad (11)$$

このようにして得られた E_R 値は他の二, 三の反応に (4) 式の形で適用して修正を加えた。求められた E_R 値を表 1 にしめす。

表 1 共鳴置換基定数 (E_R) の値

置 換 基	E_R	置 換 基	E_R
<i>p</i> -OH	0.14	<i>p</i> -CN	0.24
<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	0.24	<i>p</i> -NO ₂	0.41
<i>p</i> -OCH ₃	0.11	<i>m</i> -OCH ₃	0.05
<i>p</i> - <i>t</i> -C ₄ H ₉	0.03	<i>m</i> -CH ₃	0.00
<i>p</i> - <i>i</i> -C ₃ H ₇	0.03	<i>m</i> -Cl	0.08
<i>p</i> -CH ₃	0.03	<i>m</i> -Br	0.09
<i>p</i> -Cl	0.10	<i>m</i> -CN	0.18
<i>p</i> -Br	0.12	<i>m</i> -NO ₂	0.35
<i>p</i> -I	0.12	H	0.00
<i>p</i> -F	0.14		

表 1 で, *m*-置換基の E_R 値はゼロとなるべきであるが, ある値を有している。このことは *m*-置換スチレンの Q 値がスチレンの Q 値より大きいこと^{2,4)}, *m*-置換基の $\Delta\sigma_R^+$ 値^{*3} もゼロとならないことなどと一致している。しかしこの値は将来多くの *m*-置換基についての実験値より修正されるべきであり, またどのような共鳴が考えられるかは不明である。

2.3 (4) 式の適用

(4) 式を変形すると (12) および (13) 式が得られる。

*4 この反応を基準に選んだ理由は (1) および (2) 式においてもベンジル型ラジカルの生成する反応が基準に選ばれていること, およびトルエンよりもクメンの方が精度よく連鎖移動定数が求まるためである。

*2 置換安息香酸の解離定数より求めた σ 値は置換フェニル酢酸および置換フェニルプロピオン酸系にも適用できるので, 置換基と反応基の間の直接の共鳴相互作用は σ 値のなかに含まれない⁹⁾。

*3 親電子の置換反応では (3) 式の σ 値の代りに置換フェニルジメチルカルビニルクロリドの加溶媒分解で求めた σ^+ 値で成立する場合が多い。湯川ら⁹⁾は $(\sigma^+ - \sigma) = \Delta\sigma_R^+$ を共鳴置換基定数とよんでいる。しかし, 求核的置換反応では別の $(\sigma^- - \sigma) = \Delta\sigma_R^-$ を用いねばならない。

$$\log(k/k_0) - \gamma E_R = \rho\sigma \quad (12)$$

$$\log(k/k_0) - \rho\sigma = \gamma E_R \quad (13)$$

(12) および (13) 式で左辺が右辺の σ あるいは E_R 値と直線関係が成立するようにそれぞれ ρ と γ を仮定することによって, ρ および γ 値を求めることができる。現在のところ σ 値の方が多くの置換基について求められているので, (12) 式を用いる方がよい。また, (4) 式を (14) 式のごとく変形して直接 ρ , γ 値を求めることもできる。

$$\log(k/k_0)/\sigma = \rho + \gamma(E_R/\sigma) \quad (14)$$

ラジカル反応においては ρ 値は一般にイオン反応に比して小さいので, Hammett 式の成立限界も標準偏差にして ± 0.03 以下におさえるように留意する必要がある。

2.4 (4) 式の適用例

これまでに報告されたハロゲン原子あるいは低分子ラジカルの関与する約 100 例の反応において (4) 式が (3) 式よりも良好に成立することが認められた⁷⁾。また (3) 式の σ の代りに σ^+ を用いて成立すると報告されている親電子的イオン反応においても (4) 式が適用しうることをみとめた。従って, (4) 式は一般化 Hammett 式として広く用いることができ, ρ , γ 値より極性ならびに共鳴効果が評価しうると考えられた。以下にラジカル重合に関係した反応の代表的な適用例についてのべる。

2.4.1 開始剤の分解反応 置換過酸化ベンゾイルのラジカル分解については Swain ら¹³⁾ および Blomquist ら¹⁴⁾ によって研究された。図 1 に Swain らによる (3) 式のプロットをしめすが, 直線関係にあるとはいえない。そこで, σ と同様に E_R についても置換基による加成性が成立つとして, (12) 式 (ただし, $\gamma=1.0$) でプロットすると $\rho=0.52$ の勾配をもつ直線関係が得られた。同じ ρ , γ 値は Blomquist のデータを用いた場合にも得られた。従って, 過酸化ベンゾイル中のペルオキシ結合のホモリシスに際しては置換基による極性効果と同時に共鳴効果もかなり重要であることがわかる。

また, 置換フェニルアゾトリフェニルメタンのラジカル分解の速度定数は置換基が電子供与性あるいは吸引力であるにかかわらず低下する¹⁵⁾。このような場合に (4) 式を適用すると負の γ 値 (-1.8) を選ぶことによって直線関係が得られる。いいかえると

図 1 置換過酸化ベンゾイルの分解反応に対する (3) および (4) 式の適用 (Swain¹³⁾ のデータ)

1. p, p' -OCH₃, 2. p, p' -t-C₄H₉, 3. p, p' -CH₃, 4. p -OCH₃, 5. m, m' -CH₃, 6. H, 7. p -CH₃, p' -Br, 8. p, p' -Cl, 9. p, p' -Br, 10. m -CN, 11. m, m' -Cl, 12. m, m' -Br, 13. p, p' -CN, 14. m, m' -CN

●●●: (3) 式の適用, —○—: (4) 式の適用

表 2 ラジカル分解反応における (4) 式の成立

化 合 物	条 件	γ	ρ	S	文献
過酸化ベンゾイル	80°C, ジオキサン中	1.0	-0.52	0.03	13
〃	80°C, ベンゾフェノン中	1.0	-0.52	0.03	14
t -ブチルペルベンゾエート	100°C, ジフェニルエーテル中	0	-0.9	0.02	16
〃	110.1°C, 〃	0.25	-0.75	0.016	16
〃	120.2°C, 〃	0.20	-0.65	0.009	16
〃	130.9°C, 〃	0.15	-0.6	0.018	16
フェニルアゾトリフェニルメタン	59°C, トルエン中	-1.8	-0.60	0.023	15
〃	69°C, 〃	-1.8	-0.55	0.021	15

γ が負となることは始源系における方が遷移状態におけるよりも置換基による共鳴効果が大きい場合である。表 2 に分解反応の ρ , γ 値をしめす。

2.4.2 付加反応 非本, 木下ら¹²⁾は置換スチレン相互間のラジカル共重合を行ない, (8) 式を提出している。この取扱いを簡単にのべると, 反応するスチレンモノマー側の置換基効果は (3) 式で直線関係を与えないが, 逆に攻撃ラジカル側の置換基効果は (3) 式で成立することを実験的に観察した。この場合, 遷移状態は (15) 式のごとく表わされるので, 反応するスチレンモノマーの β -炭素におよぼすラジカル側とモノマー側の置換基による極性の寄与は等しいと仮定し, 両者のプロットにおける反応性の差から共鳴置換基定数 (R) を算出した。もちろん R は E_R と比例する。

この結果, ならびに他の文献データよりモノマー側の置換基効果に (4) 式を適用すると, 直線関係の成立することが認められた。得られた ρ , γ 値を表 3 にまとめる。

表 3 付加反応における (4) 式の適用

攻撃ラジカル	置換モノマー	$n^* \text{ } ^\circ\text{C}$	γ	ρ	S	文献
ポリスチリル	スチレン	5 30	1.4	0.6	0.029	12
〃	〃	10 60	1.0	0.3	0.022	17
p -Cl ポリスチリル	〃	5 60	1.0	0.1	0.021	17
〃	〃	4 30	1.5	0.15	0.025	12
p -OCH ₃ ポリスチリル	〃	5 30	1.5	0.85	0.027	12
p -CN ポリスチリル	〃	4 30	0.7	-0.25	0.020	12
ポリメタクリル酸メチル	〃	11 60	1.3	-0.3	0.028	17
〃	〃	8 60	1.3	-0.25	0.030	18
ポリ安息香酸ビニル	安息香酸ビニル	6 60	0	0.3	—	19
ポリスチリル	フェニルビニルスルフィド	5 60	0	0.1	—	20
ポリメタクリル酸メチル	〃	5 60	0	-0.1	—	20
ポリスチリル	メタクリル酸フェニル	7 60	1.0	0.21	—	21
〃	チオールメタクリル酸フェニル	5 60	0	0.53	—	22

* 置換基数

いずれの場合にも γ 値は 1 付近の値である。このようにスチレンモノマー側の置換基効果では, 生成ラジカルは異なる置換基をもつベンジル型ラジカルであるので, 生成系に近い遷移状態が重要であるなら, 置換基による共鳴効果が作用すると考えられる。しかしラジカル側の置換基効果では生成ラジカルは同一であるので, 共鳴効果は無視 ($\gamma=0$) できると思われる。表 3 から ρ 値は攻撃ラジカルによって大きく変化する。

置換基が反応点と共役していないような置換安息香酸ビニルや置換フェニルビニルスルフィドなどについては, もちろん (3)

式が成立し, (4) 式の $\gamma=0$ の場合である。

2.4.3 連鎖移動反応

a) 水素引き抜き反応 ポリスチリルラジカルによる置換クメンからの水素引き抜き反応に対する (4) 式の適用結果を図 2 にしめす²³⁾。この反応は基準反応に選ばれたものである。種々の p -置換ポリスチリルラジカルの反応に対しても (4) 式の成立することが認められた³²⁾。 ρ, γ 値を表 4 にしめす。なお, この表にはトルエンについての結果も示した。

図 2 ポリスチリルラジカルの置換クメンへの連鎖移動反応に (3) および (4) 式の適用

1. p -OCH₃, 2. p -t-C₄H₉, 3. p -i-C₃H₇, 4. H, 5. m -OCH₃, 6. p -Cl, 7. p -Br, 8. m -Br, 9. p -CN
 ●—●—: (3) 式の適用, —○—: (4) 式の適用

表 4 連鎖移動反応に (4) 式の適用

攻撃ラジカル	移動剤	n	℃	γ	ρ	S	文献
ポリスチリル	クメン	9	60	1.0	0.7	0.00	23
"	トルエン	8	60	0.6	0.3	0.02	24
ポリメタクリル酸メチル	クメン	7	60	0.9	0.3	0.02	25
"	トルエン	8	60	0.6	0.01	0.03	24
p -Cl ポリスチリル	クメン	7	60	1.0	0.2	0.01	26
p -CH ₃ ポリスチリル	"	7	60	1.1	0.8	0.02	27
p -OCH ₃ ポリスチリル	"	6	60	1.3	1.0	0.04	28
ポリスチリル	ジフェニルジスルフィド	8	60	1.75	0.25	0.031	29
"	過酸化ベンゾイル	21	60	1.5	0.38	0.052	30
"	ジベンゾイルジスルフィド	7	60	3.0	0.36	—	31
ポリメタクリル酸メチル	"	7	60	0.75	0.07	—	31

いずれの場合にも置換ベンジルラジカルが生成する反応であるが, γ 値はクメンの関与する場合の方が大きい。また, クメンについて攻撃する p -置換ポリスチリルラジカル側の置換基効果は付加反応の場合と同様に $\gamma=0$ であり, ρ 値のみ大きく変化する (表 5)³³⁾。

表 5 ポリ p -置換スチリルラジカルの置換クメンに対する連鎖移動: ラジカル側の置換基効果

クメン中の置換基	γ	ρ
p -OCH ₃	0	0.68
p -t-C ₄ H ₉	0	0.55
p -i-C ₃ H ₇	0	0.50
H	0	0.46
p -Cl	0	0.10
p -Br	0	0.04
p -CN	0	-0.65

b) その他のラジカル置換反応 過酸化ベンゾイルおよび置換ジスルフィドへの連鎖移動反応における ρ, γ 値は表 4 にしめした。このような場合に γ 値が比較的大きいことが注目される。

3 (5) 式による極性および立体効果の評価

前節で反応位置がフェニル基を通して置換基と共役しているような化合物のラジカル反応において, それらの反応性は置換基の極性と共鳴効果の寄与の和として表わされることをのべた。従って, 置換基が反応位置と共役していないような化合物では共鳴効果は重要でなく, 極性効果のみで反応性と関係づけることができる。しかし反応位置と置換基の間に存在する原子あるいはグループのために置換基の I 効果の伝達は著しく減殺されるので, 一般に ρ 値は小さくなる。これに加えて置換基の結合位置によってはその立体効果も相対的に無視できなくなり, 結果を解析する場合に一層きびしい標準偏差をもって取扱うことが必要となる。

3.1 メタクリル酸アルキルの反応性におよぼすアルキル基の効果

メタクリル酸アルキルの生長速度定数 (k_p) とアルキル基の構造の関係は古く Burnett ら³⁴⁾によって研究され, n -ブチル基までは k_p は殆んど一定である事を示した。しかし最近, 横田ら³⁵⁾は 10 種類のアクリルエステルについて k_p を測定し, (5) 式に従って $\log k_p$ を σ^* でプロットすると, β -シクロヘキシルエチルおよびベンジルエステルを除いて良好な直線関係 ($\rho^*=0.7$) の得られることを見出した。 k_p は攻撃ラジカルと反応モノマー中に同じアルキル置換基を有する反応の速度定数であるので, 厳密に (5) 式から置換基効果を議論することはできないが, k_{12} および k_{21} も σ^* と直線関係にあることを認めている。また, p -置換スチレンの k_p についても (3) 式の成立する³⁶⁾ことが知られており興味深い。

種々のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルとスチレンの共重合データより, ポリスチリルラジカルに対するこれらモノマーの相対反応性を $\delta=0$ として (5) 式でプロットした結果を図 3 にしめす。良好な直線関係 ($\rho^*=0.33$) が得られ, 従ってメタクリル酸アルキルのラジカルに対する反応性はアルキル基の極性効果によって支配され, 立体効果には関係しないことがわかる³⁸⁾。同様な結果は攻撃ラジカルとしてポリメタクリル酸- β -クロルエチルラジカルを用いた場合にも観察された (表 6)。この場合に ρ^* 値が小さくなることは攻撃ラジカルの極性の差にもとづくと考えられる³⁸⁾。

図 3 ポリスチリルラジカルに対するメタクリル酸アルキルおよびアクリル酸アルキルの反応性 $\log(1/r_1)$ と σ^* の関係

1. t -C₄H₉, 2. C₆H₁₁, 3. i -C₄H₉, 4. C₂H₅, 5. n -C₄H₉, 6. n -C₃H₇, 7. CH₃, 8. C₆H₅CH₂, 9. ClCH₂CH₂, 10. C₆H₅, 11. s -C₄H₉, 12. i -C₃H₇, 13. CNCH₂CH₂
 —○—: メタクリレート, —●—: アクリレート

表 6 (5) 式の適用例

攻撃ラジカル	モノマー	ρ^*	δ	文献
ポリスチリル	メタクリル酸アルキル	0.33	0	38
ポリメタクリル酸- β -クロルエチル	"	0.13	0	38
ポリスチリル	アクリル酸アルキル	0.56	0	40
"	α -アルキルアクリル酸メチル	0	約 0.5	41
"	α -置換アクリル酸メチル	0.8	0.6	42
"	脂肪酸ビニル	0.094	0	43
"	ケイ皮酸アルキル	0.13	0	44

また、メタクリル酸アルキルの Q 値も ρ^* と右上りの直線関係にあることが見出された。このことは電子供与性のアルキル置換基が導入されることによってカルボニル基の分極が増し、反応する二重結合の共役性が低下するためと考えられる³⁹⁾。

3.2 α -アルキルアクリル酸メチルの反応性におよぼすアルキル基の効果

近西、鶴田⁴¹⁾は種々の α -アルキルアクリル酸メチルとスチレンの共重合より、これらモノマーの相対反応性と α -アルキル基の関係について研究した。フェニルとベンジル置換体を除いて (5) 式の E_s と直線関係にあることを見出し、この場合には α -アルキル基の立体効果が重要であることを指摘した。エステルアルキル基と異なって α -アルキル基は反応する二重結合と直接結合しており、共鳴効果が無視できるようなアルキル基ではむしろ立体効果が反応性を支配すると考えられる。

最近、Cameron ら⁴²⁾は極性の大きい α -置換基 (Cl および Br) についてのデータを考慮して、(5) 式のプロットを行ない、 α -置換基の極性と立体効果が重要であるとのべた (表 6)。しかし、共鳴効果との分離にかなり問題があり、多くのビニルモノマーについての検討が、まず必要であろう。

3.3 その他モノマーの反応性におよぼす効果

アクリル酸アルキルについてもメタクリル酸アルキルと同様の結果が得られた (図 3 および表 6) が、 ρ^* 値は大であった。この差は α -メチル基の極性にもとづくものと考えられる。

また、ケイ皮酸アルキルおよび脂肪酸ビニルについても極性効果が重要であることが認められた。

一 文 献

- 1) T. Alfrey, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, 2, 101 (1947).
- 2) L. J. Young "Copolymerization, ed. G. E. Ham" Interscience (1964) p. 845.
- 3) N. Fuhrman, R. B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3281 (1954).
- 4) 川端、鶴田、古川、*工化*, 65, 60, 64 (1962).
- 5) R. D. Burkhart, N. L. Zutty, *Makromol. Chem.*, 69, 219 (1963).
- 6) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 418 (1959); 59, 530 (1963).
- 7) 大津、山本、有機合成化学, 23, 643 (1965).
- 8) T. Yamamoto, T. Otsu, *Chem. and Ind.*, 1967, 787.
- 9) 湯川、都野、"有機反応機構の進歩"(村上編) 第 1 集, p. 1 (1958).

- 10) R. W. Taft, Jr. "Steric Effect in Organic Chemistry, ed. M. S. Newman" Wiley (1956) p. 556.
- 11) T. Migita, N. Morikawa, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 980, 985, 992 (1963).
- 12) M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, *Makromol. Chem.*, 94, 238 (1966).
- 13) C. G. Swain, W. H. Stockmayer, J. T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5426 (1950).
- 14) A. T. Blomquist, I. A. Berstein, *ibid.*, 73, 1546 (1951).
- 15) 山本、日化, 83, 844 (1962).
- 16) A. T. Blomquist, I. A. Berstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5546 (1951).
- 17) C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1537 (1948).
- 18) C. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstirn, *ibid.*, 70, 1544 (1948).
- 19) 入江、木下、井本、*工化*, 69, 980 (1966).
- 20) K. Tsuda, S. Kobayashi, T. Otsu, *J. Polymer Sci.*, A-1 in press.
- 21) T. Otsu, T. Ito, Y. Fujii, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 印刷中.
- 22) T. Otsu, Y. Fujii, 未発表.
- 23) T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 642 (1967).
- 24) T. Yamamoto, T. Otsu, 未発表.
- 25) T. Yamamoto, T. Otsu, *J. Polymer Sci.*, A-1 in press.
- 26) T. Yamamoto, T. Otsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2449 (1967).
- 27) 山本、大津、井本、*工化*, 69, 990 (1966).
- 28) 山本、大津、*工化*, 印刷中.
- 29) 大津、元岡、*工化*, 62, 287 (1959).
- 30) W. Cooper, *J. Chem. Soc.* 1952, 2408.
- 31) K. Tsuda, T. Otsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 2206 (1966).
- 32) T. Yamamoto, T. Otsu, *J. Polymer Sci. B*, 4, 1039 (1966).
- 33) T. Yamamoto, T. Otsu, International Symposium on Macromolecular Chemistry (Tokyo, Kyoto), preprint, I-16 (1966).
- 34) G. M. Burnett, P. Evans, H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1196, 1105 (1953).
- 35) 横田、可児、石井、第 20 日化年会要旨, IV-199 (1967); 第 16 回高分子討論会要旨, p. 317 (1967).
- 36) M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, *Makromol. Chem.*, 86, 217 (1965).
- 37) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polymer Sci.*, B, 3, 113 (1965).
- 38) 大津、伊藤、井本、*工化*, 69, 986 (1966).
- 39) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polymer Sci.*, A-1 733 (1966).
- 40) T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 2257 (1966).
- 41) K. Chikanishi, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 73, 231 (1964).
- 42) G. G. Cameron, G. D. Kerr, *European Polymer J.*, 3, 1 (1967).
- 43) 大津、林、第 16 回高分子年次大会要旨, p. 135 (1967).
- 44) 大津、山田、野崎、*工化*, 70, 1941 (1967).