ミノ基の窒素原子とビニル基の炭素原子に電子密度が集中し、式(3)のような Wurster 型イオンを形成しやすい。この Wurster 型イオン式(3)をへて、フェニル基に対して α 位の炭素原子にカルボニウム・イオンが生成し、 p -アミノスチレンの重合反応が進行するものと考えられる。式(3)の Wurster 型イオンでも窒素原子の対電子は上にのべた理由からフェニル核の π 電子軌道と共役する。

かかる電荷移動重合では、単量体のイオン化電圧が低いことは必要条件であるけれども、十分条件ではない。たとえば、ビニル

アントラセン、ビニルナフタリンは十分に低いイオン化電圧を有するけれども、電子受容体によって重合反応をひきおこさない。第四アンモニウム・イオン、オキソニウム・イオンとなりうる窒素原子、酸素原子の $2p\pi$ 軌道がこれらの基と接する芳香族核の π 電子軌道と共役することがもう一つの必要条件といえよう。

p -アミノスチレンが N -ビニルカルバゾールと p -クロロアニルを触媒として、効率よく共重合すること、 p -アミノスチレンがトルエン、ジクロロメタン中よりもアセトニトリル中でより速やかに p -クロロアニルによって重合することも、上にのべた機構で p -アミノスチレンの重合反応が進行していることを示唆するものである。

四塩化炭素の存在下液体亜硫酸とピリジンの電荷移動型錯合体 によって開始されたメタクリル酸メチルの重合^{*1}

(昭 昭 42 年 8 月 2 日 受 理)

松 田 実・平 山 健^{*2}

四塩化炭素が存在すると液体亜硫酸とピリジンの電荷移動型錯合体はメタクリル酸メチルのラジカル重合を開始することが見出された。電荷移動型錯合体のモル比を電子スペクトルを使い連続変化法でもとめたところ、液体亜硫酸とピリジンの比は2:1であった。全重合反応速度は錯合体濃度の平方根に、またモノマー濃度の1.5乗に比例した。四塩化炭素濃度の低いところでは全速度は四塩化炭素濃度の増加とともに急激に増加するが、四塩化炭素濃度が大きいところでは、全速度は四塩化炭素濃度に無関係になる。種々の重合条件下でえられた $k_p/k_t^{1/2}$ の値は文献値に一致した。全反応の活性化エネルギー(E)は8.2 kcal/mol であり、開始反応の活性化エネルギーは $k_p/k_t^{1/2}$ の値と E より 9.7 kcal/mol と与えられた。動力学的な考察から重合の開始の機構は液体亜硫酸とピリジンの電荷移動型錯合体とモノマーとからなる会合錯合体が四塩化炭素を還元し、モノマーラジカルができると推論した。

1 緒 言

液体亜硫酸が電子受容体として働き、アミン、エーテル、芳香族炭化水素、それにある種のオレフィンのような電子供与体と電荷移動型錯合体をつくることはよく知られている¹⁻³⁾。液体亜硫酸は、ピリジンおよびその誘導体とも電荷移動型錯合体をつくるが⁴⁻⁷⁾、ピリジンと液体亜硫酸の錯合体が有機ハロゲン化合物の存在下でビニル系モノマーのラジカル重合を開始させることについてはその概要をすでに報告⁸⁾した。四塩化炭素、クロロホルム、

ブロモホルムなどの有機ハロゲン化合物が重合の開始に関与することは N -ビニルカルバゾールの重合でも見い出されている⁹⁻¹¹⁾。

若干のビニル系モノマーも液体亜硫酸と電荷移動型錯合体をつくるが^{12,13)}、これらの錯合体を含む系のラジカル開始剤存在下の重合はポリスルホンをつくる¹²⁻¹⁴⁾。一方、アクリロニトリル¹⁵⁾やメタクリル酸メチル¹⁶⁾のラジカル重合はポリスルホンを与えずに各々のホモポリマーを与えるが、これらのモノマーは液体亜硫酸と相互作用をもたないことが見い出されている¹⁶⁾。

四塩化炭素の存在下で液体亜硫酸と、ピリジンの電荷移動型錯合体によって開始されたメタクリル酸メチルの重合の結果についてここで報告する。

*1 この報文を「電荷移動型錯合体によって開始された重合反応(第1報)」とする。

*2 Minoru MATSUDA, Takeshi HIRAYAMA 東北大学非水溶液化学研究所：仙台市片平丁。

- 1) D. Booth, F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1293 (1959).
- 2) L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4169 (1951).
- 3) P. A. D. Maine, *J. Chem. Phys.*, 26, 1036, 1042, 1049 (1957).
- 4) A. Tramer, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, Cl. III, 5, 501, 509 (1957).
- 5) K. R. Hoffman, C. A. Vanderwerf, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 997 (1946).
- 6) T. Hata, S. Kimumaki, *Nature*, 203, 1378 (1964).
- 7) 松田, 大井, 未発表。

- 8) 松田, 石下, 平山, *J. Polymer Sci.*, B 4, 815 (1966).
- 9) L. P. Ellinger, *Polymer*, 5, 559 (1964).
- 10) J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, *J. Polymer Sci.*, B, 2, 685 (1964).
- 11) H. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, *ibid.*, B, 4, 261 (1966).
- 12) W. G. Barb, *Proc. Roy. Soc.*, A 212, 66, 177 (1952); *J. Polymer Sci.*, 10, 49 (1953).
- 13) 戸倉, 松田, 工化, 64, 501 (1961).
- 14) 戸倉, 松田, 小川, *J. Polymer Sci.*, A 1, 2965 (1963).
- 15) 戸倉, 松田, 矢崎, *Makromol. Chem.*, 42, 108 (1960).
- 16) 松田, 飯野, 戸倉, *ibid.*, 65, 232 (1963).

2 実 験

メタクリル酸メチル (MMA) は 10% のカセイソーダ水溶液で3回洗い、つづいて水洗を3回行った。無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた後、窒素气流中で減圧下 (40 mmHg) で蒸留した。

四塩化炭素は5%の炭酸ナトリウム水溶液、水で洗い、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、常圧蒸留し bp 78°C の留分を用いた。このものは硝酸銀水溶液と振とうしたが白沈は見られず、フリーの塩素は含まれていない。

トルエンは硫酸、カセイソーダ水溶液、水銀の順で処理し五酸化リンで脱水し窒素气流中で分留した。

ピリジンはカセイカリ存在下に窒素气流中で使用直前に毎回減圧蒸留した。

液体亜硫酸の精製は既報¹⁵⁾の方法にしたがった。重合方法も既報¹⁶⁾の方法にしたがい重合速度は重量法でもとめた。重合反応は均一系で進行する。

液体亜硫酸およびピリジン等の電子スペクトルは、石英製の耐圧光学セルを用いて測定したが、セル幅は 2 mm, スペーサー 1.97 mm であった。

3 結 果

3.1 液体亜硫酸とピリジンの電荷移動型錯合体

n-ヘキサン中の液体亜硫酸とピリジンの電子スペクトルを図1に示したが、錯合体の吸収は 263 と 287 mμ に認められる。錯合体の液体亜硫酸とピリジンのモル比は連続変化法¹⁷⁾によってとめたが錯合体の吸光度の最大値はピリジン溶液の約 33 vol% のところにおいて、錯合体組成は、液体亜硫酸とピリジンの比が 2:1 であることが分る (図2)。そしてその錯合体の形としては次のように考えるのが合理的と思われる (図3)。すなわち、窒素の対電子対にもとづく遷移の吸収は 263 mμ に、ピリジン環の π 電子にもとづく吸収は 287 mμ にそれぞれ対応させて考えることができるとされる。それ故平衡定数, K (l^2/mol^2) は (2) 式で表わされる。

$$K = \frac{[C]}{([SO_2]_0 - 2[C])^2([Py]_0 - [C])} \quad (2)$$

ここで, Py と C はそれぞれピリジンと錯合体を表わし, 錯合体の濃度, [C] は次式でおきかえることができる。

$$[C], (\text{mol/l}) = O.D. \text{ due to complex} / \epsilon_c d \quad (3)$$

ここで, ϵ_c は錯合体の分子吸光係数を, O.D. は吸光度を, d は光学セルの光の通過する幅 (cm) をそれぞれ表わす。平衡定数が比較的小さい場合には錯合体濃度の二乗以上を含む項を無視することができるので, 次のような関係式が容易にえられる。

$$\frac{[Py]_0[SO_2]_0^2 d}{O.D.} = \frac{1}{\epsilon_c K} + \frac{1}{\epsilon_c} \{4[SO_2]_0[Py]_0 + [SO_2]_0^2\} \quad (4)$$

したがって, $[Py]_0[SO_2]_0^2 d / O.D.$ と $4[SO_2]_0[Py]_0 + [SO_2]_0^2$ をプロットすれば勾配より ϵ_c , 切片より K をもとめることができる。この関係は図4に示され (4) 式は満足され, 20°C における平衡定数として 0.028 (l^2/mol^2) がえられた。

17) P. Job, *Compt. Rend.*, 180, 928 (1925); *Ann. Chim. Phys.*, [10], 9, 113 (1928).

図1 ピリジン (Py), 液体亜硫酸, ピリジン-液体亜硫酸の電子スペクトル (*n*-ヘキサン中, 20°C, セル幅は 3.3×10^{-2} cm)

1: $[Py] = 1.06 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (ref. は *n*-ヘキサン)
2: $[SO_2] = 1.08 \times 10^{-2}$, $[Py] = 1.06 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (ref. $[Py] = 1.06 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$)
3: $[SO_2] = 1.19 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

図2 連続変化法による液体亜硫酸とピリジンの錯合体の電子スペクトル ($[Py] + [liq SO_2] = 3.0 \text{ mol/l}$, メタノール溶液, 20°C)

1: 3275 Å, 2: 3300 Å, 3: 3325 Å, 4: 3350 Å, 5: 3375 Å, 6: 3400 Å

図3 液体亜硫酸とピリジンの電荷移動型錯合体

図4 (4) 式のプロット

1: 3375 Å, 2: 3350 Å, 3: 3325 Å, 4: 3300 Å, 5: 3275 Å, 6: 3250 Å
(セル幅 (d) 3.3×10^{-2} cm)

3.2 液体亜硫酸とピリジンの電荷移動型錯合体-四塩化炭素系によって開始されたメタクリル酸メチルの重合におよぼす有機ハロゲン化合物の影響

メタクリル酸メチルの初濃度 ($[MMA]_0$) を 2.82 mol/l , $[Py]_0$ を 3.71 mol/l , 有機ハロゲン化合物のうちで常温で液体のものは $10 \text{ vol}\%$, 固体のものは 3.0 g と一定に保ち 50°C で 180 分間加熱した。重合系の希釈剤としてはトルエンを選び, 全重合速度なども求めたが, トルエンは誘電率が低くモノマー, ポリマー, それに錯合体もよく溶解し液体亜硫酸との相互作用もハロゲン化合物をのぞけばその次に小さく²⁾, 重合反応に無関係な溶媒と考えることができる。予備的な重合結果を表1に示した。実験番号の41, 141, 16より錯合体, すなわち液体亜硫酸とピリジン, および四塩化炭素のいずれがなくとも重合は進行しないことが分る。

表1 種々の有機ハロゲン化合物の存在下に液体亜硫酸とピリジンの電荷移動型錯合体でメタクリル酸メチルを重合させてえた結果 (50°C)

実験番号	ピリジン (電子供与体) (mol/l)	液体亜硫酸 (電子受容体) (mol/l)	有機ハロゲン化合物 化合物名 (mol/l)	重合率 (wt%/3 hr)
41	3.71	3.04	—	Nil
141	—	3.04	四塩化炭素	1.03
16	3.71	—	〃	1.03
1	〃	3.04	〃	17.0
519	〃	〃	クロロホルム	Nil
520	〃	〃	ジクロロメタン	1.55
523	〃	〃	四臭化炭素	0.57
522	〃	〃	ブロモホルム	7.3
521	〃	〃	ジクロロ酢酸	5.1

次に, この重合反応の連鎖担体がラジカルであるかイオンであるかを知るために, 種々のタイプの禁止剤を加え, その効果を検討した。

ピリジンという塩基が存在する重合系ではあるが, カチオン重合の可能性をチェックするためにジメチルホルムアミド (DMF) を添加した。著者ら¹⁴⁾は以前液体亜硫酸中のスチレンおよびその誘導体のルイス酸によるカチオン重合が DMF で完全に禁止されるのを見出し出している。表2に示したように DMF の添加は重合反応を非常に加速したが, この効果については次報で報告する。DPPH を $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ と非常に薄い濃度で加えたときには, 液体亜硫酸-ピリジン-四塩化炭素系の場合には瞬間的に消色するのが認められた。後で述べる動力学的結果と合せ, 本重合系はラジカル機構で進行していると判定できる。

表2 液体亜硫酸とピリジンの電荷移動型錯合体-四塩化炭素系で開始されたメタクリル酸メチルの重合におよぼす禁止剤の効果 (重合条件は表1の実験番号1と同じ)

実験番号	禁止剤	禁止剤濃度 (mol/l)	重合率 (wt%/3 hr)
1	—	—	17.0
3	ヒドロキノン	0.10	17.1
5	DPPH ^{a)}	0.08	4.3
7	DMF ^{b)}	1.96	57.8

a) ジフェニルピクリルヒドラジル b) ジメチルホルムアミド

3.3 メタクリル酸メチルの重合速度におよぼす錯合体濃度の影響

全重合反応速度 R_p ($\text{mol/l} \cdot \text{sec}$) と (2) 式をつかってえた錯合体濃度の平方根の関係を図5に示したが, R_p は $[C]$ の平方根に比例していることがわかる。なお, 50°C における $[C]$ の値は (1) 式の $\Delta H = -1.4 \pm 0.2^\circ \text{ kcal/mol}$ を用い計算した。

図5 全重合反応速度 (R_p) と錯合体濃度 ($[C]$) の $1/2$ 乗のプロット
 $[M] = 3.29 \text{ mol/l}$ $[CCl_4] = 0.52 \text{ mol/l}$ (50°C)

3.4 R_p におよぼす $[MMA]_0$ の影響

図6に示したように R_p は $[MMA]_0$ の 1.5 乗に比例していることになる。したがって R_p は,

$$R_p \propto [C]^{0.5} [M]_0^{1.5} \quad (5)$$

となる。ここで $[M]_0$ はメタクリル酸メチルモノマーの初濃度である。

図6 全重合反応速度 (R_p) とモノマー濃度の 1.5 乗とのプロット
 $[CCl_4]_0 = 0.52 \text{ mol/l}$ 錯合体濃度は 0.55 mol/l (50°C)

3.5 R_p におよぼす四塩化炭素濃度の影響

図7にその関係は示したが, 四塩化炭素濃度が約 0.15 mol/l までは四塩化炭素濃度の増加にともなって R_p は急激に増加するが, その後は R_p は四塩化炭素濃度に, 無関係となっている。

3.6 全反応の活性化エネルギー

全反応の活性化エネルギー, E (kcal/mol) は図8 Arrheniusのプロットより 8.2 と求められたが, 後で のべるように $k_p/k_t^{1/2}$ の値

図7 全重合反応速度 (R_p) と四塩化炭素濃度との関係
 $[MMA] = 2.82 \text{ mol/l}$, 錯合体濃度 $[C]$ は $5.5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, (50°C)

図8 全重合反応速度の Arrhenius のプロット

とから、開始反応の活性化エネルギーの計算に用いられた。なお、温度を変えたことにともなう $[C]$ の補正は行っていない。

3.7 平均分子量

粘度法により数平均の重合度 $\bar{P}_n$ をもとめ、次式の関係で、

$$-\bar{P}_n \frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p^2}{k_t} [M]^2 \quad (6)$$

$k_p/k_t^{1/2}$ の値を計算した。ここで k_p と k_t はおのおの生長と停止反応の速度定数 ($l/mol \cdot sec$) である。

表3 種々の重合条件から求めた $k_p/k_t^{1/2}$ (50°C)

[MMA] ₀	[C]	[CCl ₄] ₀	$10^{-3} \bar{P}_n$	$-10^5 \frac{d[M]}{dt}$	$k_p/k_t^{1/2}$
(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)		(mol/l·sec)	($l^{1/2}/mol^{1/2} \cdot sec^{1/2}$)
0.94	0.553	0.52	3.72	0.783	0.182
4.00	0.553	0.52	5.78	4.883	0.134
3.29	0.031	0.52	13.80	1.285	0.128
3.29	0.117	0.52	7.71	1.894	0.116
3.29	0.224	0.52	9.26	3.028	0.161
3.29	0.725	0.52	3.91	4.602	0.129
2.82	0.553	0.13	9.59	3.220	0.197
2.82	0.553	0.19	9.39	3.213	0.195
2.82	0.553	0.32	9.56	3.213	0.199
平均					0.160

ここでえた $k_p/k_t^{1/2}$ の値は文献値, 0.125 ($l^{1/2}/mol^{1/2} \cdot sec^{1/2}$) (50°C)¹⁸⁾ と比較しうるものであり、ラジカル機構で進行していることを支持するデータの一つである。

3.8 開始反応の活性化エネルギー (E_i)

重合温度 20~60°C でえたポリマーの $k_p/k_t^{1/2}$ を同様にしてもとめ、これを Arrhenius の関係でプロットした(図9)。さきの全活性化エネルギー E と図9からえられる生長反応の活性化エネ

図9 $k_p/k_t^{1/2}$ の Arrhenius のプロット

ルギーと、停止反応の活性化エネルギーの差 ($E_p - 1/2 E_t = 3.4$ kcal/mol) より、開始反応の活性化エネルギーとして $E_i = 9.7$ (kcal/mol) をえた。

4 考 察

N-ビニルカルバゾールはクロラニル、テトラニトロメタン、無水マレイン酸のような比較的強い電子受容体^{19,20)}に限らず、広い範囲の電子親和力をもった有機の電子受容体によって容易に重合することが報告^{9~11)}されている。四塩化炭素は弱い電子受容体として作用しうが、Davidson, Vanderwerf ら²¹⁾は四塩化炭素とピリジンおよびその誘導体との錯合体の存在について報告している。また、Bamford ら^{22~26)}は金属カルボニルによって開始されたメタクリル酸メチルのラジカル重合におよぼす四塩化炭素の効果について研究を行なっている。

本重合系においては、ピリジンは液体亜硫酸と四塩化炭素の両方に対して、電子供与体として作用していることになるが、図1と図2に示したように、液体亜硫酸とピリジンの錯合体については検知されたが、四塩化炭素とピリジンのそれについては電子スペクトルからは検知できなかった。そして、表1の実験番号16からもわかるとおり、四塩化炭素とピリジンそれにモノマーの系からは重合はまったく開始されていない。したがってメタクリル酸メチルの重合に活性な錯合体は、液体亜硫酸とピリジンの錯合体だけであると考えられる。液体亜硫酸とピリジンの錯合体については Hoffman ら²⁷⁾は、混合溶液の融点と溶液組成の関係から1:1の錯合体が生成していると報告している。1:1組成の錯合体については Hildebrand の式²⁸⁾を一般に満足するはずであるが著者らの実験ではこの関係は満足されなかった。そして Hoffman らのえた cryoscopic なデータは錯合体の結晶状態に關与したモル比を与えるのであって、溶液状態における錯合体組成と同じである必要はなく、著者らは2:1錯合体としてその濃度を計算した。

液体亜硫酸とピリジンの錯合体-四塩化炭素系による重合は、ラジカル中間体を考えるのが最も合理的であると思われる。すなわち、DPPH によって重合が抑制されること、DMF という塩基を加えても抑制されないこと、アニオン重合は液体亜硫酸の共存下では起こりえないこと、 $k_p/k_t^{1/2}$ の値が典型的なラジカル重合からえられている値に近いこと、などの結果がえられるからであ

19) H. Scott, G. A. Miller, M. M. Labes, *Tetrahedron Letters*, No. 17, 1073 (1963).

20) L. P. Ellinger, *Chem. Ind.*, 1963, 1982.

21) A. W. Davidson, C. A. Vanderwerf, L. G. Boatright, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 3045 (1947).

22) C. H. Bamford, C. A. Finch, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 118 (1963).

23) C. H. Bamford, C. A. Finch, *Proc. Roy. Soc., A* 268, 553 (1962).

24) C. H. Bamford, C. A. Finch, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 540 (1963).

25) C. H. Bamford, G. C. Eastmond, W. R. Maltman, *ibid.*, 61, 267 (1965).

26) C. H. Bamford, G. C. Eastmond, J. A. Rippon, *ibid.*, 59, 2548 (1963).

27) K. R. Hoffman, C. A. Vanderwerf, *ibid.*, 68, 997 (1946).

28) H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2703 (1949).

18) J. Bevington, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 997 (1957).

る。

重合は錯合体、もしくは四塩化炭素が存在しないと開始されない。そして速度と四塩化炭素の関係はその濃度が低いときに非常に敏感であるが濃度が大きくなるにつれて無関係になる。一方、速度は錯合体濃度の平方根とモノマー濃度の 1.5 乗に比例している。これらの結果は次のような開始のメカニズムによって説明することができる。

錯合体とモノマーからなる会合体 (I) の生成は可逆的であると仮定するが、実験的には平衡の存在は確認していない。しかしモノマー濃度の 1.5 乗に比例する実験結果は開始種とモノマーの平衡によって説明されてきている²⁹⁾。(I) は四塩化炭素と反応してモノマーラジカルと (II) (これは多分ラジカルカチオンであると思われる) を与える。クロルアニオンは液体亜硫酸の溶媒和を受けて安定化しているであろう。(I) の濃度について定常状態を仮定すると開始反応の速度 v_i (mol/l·sec) は、次式のよう

$$v_i = \frac{k_1 k_3 [C] [M] [CCl_4]}{k_2 + k_3 [CCl_4]} \quad (9)$$

全重合反応速度 (R_p) は生長反応速度 v_p によって近似できる

$$R_p = v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M\cdot] [M] \quad (10)$$

から、系のラジカル濃度の定常状態と二分子停止反応を仮定すると (11) 式に導かれる。

$$\begin{aligned} R_p &= k_p [M] \left(\frac{v_i}{k_t} \right)^{1/2} \\ &= \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \left(\frac{k_1 k_3 [C] [M] [CCl_4]}{k_2 + k_3 [CCl_4]} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (11)$$

この速度式は実験結果とよく一致している。すなわち、錯合体濃度の平方根とモノマー濃度の 1.5 乗に、そして四塩化炭素濃度との関係については図 7 の関係を満足している。四塩化炭素濃度が低いときには、速度はその濃度とともに増加し、濃度が大きくなって $k_3 [CCl_4] \gg k_2$ になったときには速度に無関係となる。こ

29) G. Schulz, F. Blaschke, Z. Phys. Chem., 39 B, 246 (1938); *ibid.*, 51 B, 75 (1942).

の全速度式の誘導に当っては、しかしながら、(1) 式を予備平衡と考えており、この仮定は実験結果との完全な一致から妥当なものと思われる。錯合体の濃度はモノマーを含んだ重合系から求めることはできないので、別個の実験 (3·1) で求めたものを速度定数の計算に使用した。

図 7 の結果を用い、50°C における速度定数を計算したところ次の値をえた。

$$k_1 = 4.61 \times 10^{-9} \text{ (l/mol·sec)}$$

$$k_2/k_3 = 2.24 \times 10^{-2} \text{ (mol/l)}$$

全速度式はしたがって、

$$R_p = 3.35 \times 10^{-6} \left(\frac{[CCl_4]}{2.24 \times 10^{-2} + [CCl_4]} \right)^{1/2} \quad (12)$$

もしくは、

$$R_p = 1.09 \times 10^{-6} \left(\frac{[M]^3 [C] [CCl_4]}{2.24 \times 10^{-2} + [CCl_4]} \right)^{1/2} \quad (13)$$

そして開始反応の速度は、

$$v_i = 5.53 \times 10^{-9} \left(\frac{[CCl_4]}{2.24 \times 10^{-2} + [CCl_4]} \right) \quad (14)$$

がえられた。図 7 の実線は (12) もしくは (13) 式を用いて画かれたものである。

associated complex

図 10 動力学的結果より推論した開始反応機構

図 10 には会合体 (I) による四塩化炭素の還元機構を図的に表わしたが、もちろんこれは単なる想像にすぎないが動力学的結果にしたがって画かれている。塩素アニオンは液体亜硫酸の溶媒和を受けて安定化していると考え、これがこの反応の起こり易さを助長していると考え。この機構は酸化還元反応でありこれに相当して開始の活性化エネルギーも、一般のラジカル開始剤を用いたときのそれ (約 30 kcal/mol) にくらべて低くなっている。