分解し、ADCT となる⁷⁾ことが知られている)。

よって、(i), (ii) のいずれであるかを明らかにするため CC とシアン酸カリウムとの反応液にエチルアルコールを加えたところ、エチルアルコール添加の時期などによって生成物が異なり、エチルアルコールの添加までの加熱時間が長いと ADCT を生成するが、加熱開始後エチルアルコールを加えるまでの時間が適当(ほぼ5分)だと最高60%程度の収率で2,4-ジクロル-6-エトキシカルボニルアミノ-*s*-トリアジンを得た。この場合、反応の条件からみてまずウレタンが生成し、これがCCと縮合して2,4-ジクロル-6-エトキシカルボニルアミノ-*s*-トリアジンを生成するという経路も考えられるが、CCとウレタンをアセトン中で加熱してもほぼ定量的にCCを回収するにすぎず、上記反応がこのような経路で進んでいるとは認め難い。以上、ADCTの生成は、

7) 児玉, 関場, 有機合成化学, 21, 888 (1963)。

(ii) の経路によるとみられ、結果を表2に示した。なお、CCとシアン酸カリウムの反応で大過剰のシアン酸カリウムを用いても2個の活性塩素の置換生成物は得られなかった。

ポリ *p*-メトキシスチリルラジカル の置換クメン誘導体への連鎖移動反応の置換基効果^{*1}

(昭和42年5月22日受理)

山本 忠弘^{*2}・大津 隆行^{*3}

1 緒 言

著者らは前報¹⁾で、種々のポリマーラジカルによる置換クメンへの連鎖移動反応性がハメット式に従わず、むしろ共鳴項(rE_R)を含むハメット拡張式²⁾によって良好に関係づけられることを述べた。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma + rE_R \quad (1)$$

ここで σ と E_R は極性および共鳴置換基定数、 ρ と r は極性および共鳴の程度を示す反応定数である。

本報では、連鎖移動反応の攻撃ラジカル側の置換基効果についても詳細に検討する目的で、*p*-メトキシスチレンの重合における置換クメンの連鎖移動定数を測定した。

2 実 験

6種の置換クメン(表1参照)を用い、クメンを除いて他は合

成した³⁾。*p*-メトキシスチレンは木下らの方法⁴⁾で合成した。すべての化合物は使用前に再び蒸留して用いた。重合は前報³⁾と同様にして、一定量のモノマー、クメン誘導体および開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(3.62×10^{-3} mol/l)を加えた封管中60°Cの恒温槽中で行なった。重合体の数平均重合度($\bar{P}_n$)はベンゼン中、30°Cの粘度を測定し、極限粘度($[\eta]$)— $\bar{P}_n$ 関係式から求めた。

$$\log \bar{P}_n = 3.472 + 1.43 \log [\eta] \quad (2)^{5)}$$

連鎖移動定数(C)は Mayo 式⁶⁾から求めた。

3 結果および考察

これらクメン誘導体中における *p*-メトキシスチレンの重合速度は、*p*-シアノクメンの場合を除いてほとんど変わらず、重合抑制作用も認められない。表1に得られた C 値を示す。

表1 *p*-メトキシスチレン—クメン誘導体の連鎖移動定数

$C = (k_{tr}/k_p) \times 10^4, 60^\circ\text{C}$			
クメン中の置換基			
X	$\sigma^7)$	E_R	C
<i>p</i> -CH ₃ O	-0.268	0.11	3.40
<i>p</i> -tert-C ₄ H ₉	-0.197	0.03	3.64
H	0.00	0.00	4.28
<i>p</i> -Cl	0.227	0.10	8.52
<i>p</i> -Br	0.232	0.12	11.8
<i>p</i> -CN	0.660	0.24	40.9

表から電子吸引基をもつ誘導体の C 値は、無置換クメンの C 値($\equiv C_0$)よりも大きく、一方電子供給基をもつ誘導体は幾分小さくなった。表1の値を用い、次式で示すハメットプロットを図示すると図1のようになる。

$$\log(C/C_0) = \rho\sigma \quad (3)$$

*1 本報文を「ビニル重合(第182報)」とする。

*2 Tadahiro YAMAMOTO 姫路工業大学：姫路市伊伝居。

*3 Takayuki OTSU 大阪市立大学工学部：大阪市住吉区杉本町。

1) T. Yamamoto, T. Otsu, *J. Polymer Sci., B*, 4, 1039 (1966)。

2) 大津, 山本, 有機合成化学, 23, 643 (1965); *Chemistry and Industry*, 1967, 787。

3) T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 642 (1967)。

4) 木下, 井本, 高分子化学, 20, 231 (1963)。

5) T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2319 (1943)。

6) F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, *ibid.*, 73, 1691 (1951)。

7) McDaniel, H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, 23, 425 (1958)。

図1 ハメット式と(1)式の適用

図から明かなように直線関係は得られなかった^{*4}。特に電子供給性の置換基の反応性はそのハメットプロットから予想されるよりも大きかった。つぎに(1)式の適用を試みた所、 $r=1.3$ において、 $\log(C/C_0)-1.3 E_R$ と σ 定数との間に直線関係が成立

^{*4} 図1の傾きから本反応は求核的反応であると考えられるので、 σ 定数の代りに σ^- 値を用いたが、直線性はよくはならない。

した(図1の実線)。したがってこの結果、本反応の置換基効果は明らかに共鳴効果もまた無視できないことが前報¹⁾と同様に認められた。

表2に数種の p -置換スチリルラジカルと置換クメンとの反応で、(1)式の適用から得られた反応定数の値を示す。

表2 えられた ρ と r 値

置換スチリルラジカル中の置換基	ρ	r	文献
p -Cl	+0.2	1.0	1)
H	+0.7	1.0	3)
p -CH ₃	+0.8	1.1	8)
p -CH ₃ O	+1.0	1.3	本反応

本反応で得られた ρ 値は、 p -メチルスチリルラジカルの攻撃の場合のそれよりも正に大きい値であった。そして ρ 値の大きさは攻撃ラジカル側の置換基の極性の順に従うことが明らかに示された。一方 r の値は、本反応においては多少大きい値を示したが、表2に示した4種の p -置換ポリスチリルラジカルの場合を比べると著しい差異は認められなかった。

したがって、 p -置換ポリスチリルラジカルによる p -置換クメンへの連鎖移動反応性におよぼすクメン側の置換基の極性効果(ρ)は、攻撃ラジカル側の置換基の極性効果によって変化するが、共鳴効果(r)はほとんど変化しないことが認められた。

8) 山本, 大津, 井本, 工化, 69, 990 (1966).

正 誤 表

訂 正 箇 所	誤	正
工化 70, 728 (1967) 右段本文上から5行目	1,4 結合をする	1,3 結合をする
同 上 6行目	1,3 結合であり	1,4 結合であり
工化 70, 1066 (1967) 右段本文上から2行目	-0.7 V から +0.5 V	-0.07 V から +0.05 V
同 上 3行目	-0.7 V から +0.3 V	-0.07 V から +0.03 V
工化 70, 1067 (1967) 左段本文上から6~7行目	-1.5 V から +1.2 V	-0.15 V から +0.12 V
同 上 7行目	-0.8 V から +1.3 V	-0.08 V から +0.13 V
同 上 14行目	-0.7 V から +2.8 V	-0.07 V から +0.28 V
同 上 15行目	+2.0 V から +2.8 V	+0.20 V から +0.28 V
工化 70, 1106 (1967) 右段本文上から1行目	ミン酸	ルミン酸
同上右段化学式の下1行目	ル二量体	二量体
工化 70, 1383 (1967) 図 16 縦軸	$k \times 10^{-2} \text{ (hr}^{-1}\text{)}$	$k \times 10^2 \text{ (hr}^{-1}\text{)}$

昭和 42 年 12 月 5 日発行 [定価 400 円 (送料 30 円)]

発行兼編集人 東京都千代田区神田駿河台1の5 岩 城 広 吉
印刷人 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 岩 永 吉 光
印刷所 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 新日本印刷株式会社

発行所 東京都千代田区神田駿河台1丁目5番地

社団法人 日 本 化 学 会

振替貯金口座 東京 6058 番

電話 東京 (292) 6161(代表)

© 1967 The Chemical Society of Japan

落丁, 乱丁がありましたときはお早目にお申し出ください。お取りかえいたします。