せ乾燥しておく。

縮合物 0.1 g を試験管にとり 1 ml の氷酢酸と 1 ml のヨウ化水素酸 (52%) を加え、先に作っておいたガーゼを円筒状にまめ、試験管の口に差し込み密着させる。この上に硝酸第二水銀の飽和水溶液を浸み込ませた口紙をのせ、130°C の油浴につけ加熱する。エトキシカルボニル基が存在すると発生したガスにより口紙が朱色に変わる。

3・6 クマリン-3-カルボン酸エチル (V) の合成

Org. Syn. の方法⁴⁾に従い、マロン酸ジエチルとサリチルアルデヒドとをピペリジン酢酸塩の存在下、無水エタノール中で加熱して合成した。白色粒晶, mp 93°C。

3・7 5,6-ベンゾクマリン-3-カルボン酸エチル (VII)⁷⁾ の合成

0.02 mol の N, 0.022 mol のマロン酸ジエチル, 0.3 ml のピペリジン, 0.25 g の安息香酸を 30 ml のベンゼンに溶かし、水分離器をつけたフラスコ中で加熱還流し水分を除く。3 時間加熱し 0.43 ml の水が分離した。後、減圧下にてベンゼンを除き残渣を水で洗うと固化するので、エタノールにて 2 回再結晶すると黄色針晶が得られた。収量 4.1 g, mp 117~118°C。

3・8 ベンジリデンマロン酸ジエチルの合成

Org. Syn. の方法¹¹⁾に従い、マロン酸ジエチルとベンズアルデヒドとをベンゼンに溶かしピペリジンを加え、加熱還流し生成

- 11) C. F. H. Alleu, F. W. Spangler, "Organic Syntheses", Coll. Vol. III, 377 (1955).

した水分を除いて合成した。bp 156~158°C/5 mmHg。

他の誘導体も、すべてこの方法に従って合成し、液体のものは減圧蒸留にて、固体のものは、エタノールより再結晶して精製した。

3・9 吸収スペクトルの測定

赤外スペクトル：ポリマーはクロロホルムまたは DMF に溶かしたものを食塩セル板上に流し乾燥しフィルムにして測定した。DMF を使用した場合は真空乾燥器中にて乾燥しフィルムにした後、無水エタノールで洗い DMF を完全に除いた。粉末のものはペースト法によった。

紫外スペクトル：ポリマー、モノマー共に、精製した DMF に溶かし 1 mm のセルに入れ自記分光光度計にて測定した。

3・10 感光度の測定

0.1 g の No. 1 縮合物と 0.01 g の 5-ニトロアセナフテンを 2 ml のエチレングリコールメチルエーテルアセテートに溶かし、口過、口液を製版用亜鉛上に流し手廻し回転機にてふり切り、乾燥して均一なフィルムを作った。この上に 11 段階の Eastman Kodak 社製のグレースケール (Step-tablet No. 1 A) をのせ、20 W ケミカルランプを 4 本並べた照射装置から 25 cm の距離で所定時間露光した。現象はトリクレンにて行ない不溶化した部分のグレースケールの段数をよんだ。

対照のポリ (ケイ皮酸ビニル) も全く同様に処理した。

(1967 年 10 月, 日本化学会東海支部大会一部講演)

紫外線照射によりテトラヒドロフラン-無水マレイン酸系に生成する活性種による重合

(昭和 43 年 9 月 10 日 受理)

田 村 肇^{*1}・阪上邦夫^{*2}・田 中 誠^{*1}・村田二郎^{*1}

テトラヒドロフランと無水マレイン酸の間に 1:1 錯合体が生成していることを電子スペクトルから確認した。無水マレイン酸をテトラヒドロフランに溶かした溶液に空气中 30°C で紫外線を照射し、この系に生成した活性種を開始剤として暗黒下 30°C でスチレン、メタクリル酸メチルおよび *n*-ブチルビニルエーテルの重合を行ない、その重合活性について検討した。さらにこれらの重合がラジカル機構を経るかあるいはイオン機構で進行するかを確かめるために種々の添加物を用いて重合に及ぼす影響を調べまたえられたポリマーの元素分析からポリマーの組成を求めた。これらの結果から上述の系を開始剤とするビニルモノマーの重合ではその重合機構に多元性が認められ、ラジカル重合とイオン重合が併起していることを見出した。特にスチレンの重合ではラジカル機構の寄与が大きく、*n*-ブチルビニルエーテルの重合ではカチオン重合の寄与が大きい。

1 緒 言

トリオキサン、3,3-ビスクロルメチルオキセタンなどの環状エーテルに無水マレイン酸 (MAH) を添加して酸素存在下で紫外線を照射すると環状エーテルのカチオン活性種が生成し、これが開始種となって容易にカチオン重合が起こり、しかもこの活性種はかなり安定であることは高倉ら^{1,2)}によって報告されている。

一方 Bawn ら³⁾は MAH のテトラヒドロフラン溶液にビニルモノマーを加え同時照射による光重合を行なったが、この場合の重合はラジカル重合であり、開始ラジカルは MAH とテトラヒドロフラン (THF) 間に生成する電荷移動錯体の励起状態から生成すると推定した。

高倉らの報告は光反応においてカチオンが生成し、このカチオンの重合開始能が長時間保持されるという点で極めて注目すべきものであり、Bawn らの研究は開始ラジカルの生成に CT complex が関与する点で興味深い。

*1 Hazime TAMURA, Makoto TANAKA, Niro MURATA
大阪府立大学工学部応用化学教室：堺市百舌鳥梅町。

*2 Kunio SAKAUE 現在、三洋化成株式会社：京都市東山区本町。

1) K. Takakura, K. Hayashi, S. Okamura, *J. polymer Sci.*, A, 4, 1731 (1966).

2) K. Takakura, K. Hayashi, S. Okamura, *J. polymer Sci.*, A, 4, 1747 (1966).

3) C. E. H. Bawn, A. Ledwith, A. Parry, *Chem. Commun.*, 1965, 490.

著者らは MAH の THF 溶液に 30°C 酸素存在下で紫外線照射を行なったのち、この溶液をスチレン (St)、メタクリル酸メチル (MMA) および *n*-ブチルビニルエーテル (*n*-BVE) に添加して重合を行ない、えられたポリマーの元素分析および添加物効果から重合機構について検討した。

2 実 験

2.1 試薬の精製

スチレン (St)、メタクリル酸メチル (MMA) および *n*-ブチルビニルエーテル (*n*-BVE) は常法により精製した。

テトラヒドロフラン (THF)、イソプロピルエーテル (IPE)、エチルエーテル (EE)、*n*-ブチルエーテル (*n*-BE)、 α, α' -ジクロルエチルエーテル (DCEE)、ジオキサン (Dox)、ジベンジルエーテル (DBE)、ジフェニルエーテル (DPE) などのエーテル類は市販品を固形水酸化カリウム上で3日間粗乾燥し、ろ過後金属ナトリウムとともに3時間還流し、そのうち常圧蒸留あるいは窒素気流中で減圧蒸留した。

無水マレイン酸 (MAH) は市販品を減圧蒸留したものを使用した。酢酸エチル (EAc) および氷酢酸 (AcOH) は常法により精製した。

2.2 酸素吸収量の測定と活性種の生成

所定量の MAH および THF を水銀毛細管を直結した石英試験管にとり 30°C に保持した恒温槽中に静置し、東芝 SHL-100 UV 高圧水銀ランプで光照射を行ないながら水銀のメニスカスの差を読みとって酸素吸収量を測定した。

光遮断後の酸素吸収量は上述のようにして一定時間光照射を行なった試料を暗黒下 30°C で放置して上と同様にメニスカスの差から求めた。

また活性種は石英試験管に所定量の THF, MAH および溶媒をとり、上述と同様の装置を使用して紫外線照射を行ない作成した。

2.3 重合

重合は硬質試験管に所定量のモノマーと 2.2 でえた活性種を充填しドライアイス-メタノール浴で凍結、窒素置換、溶融をくり返したのち封管とし、所定の温度に保持した恒温槽中に静置して行なった。なお重合中自然光による影響を避けるため暗黒下で行なった。

2.4 電子スペクトルおよび電気伝導度の測定

電子スペクトル (紫外部および可視部スペクトル) は日立 ES 2 U 型自記分光光度計、電気伝導度は柳本電気伝導度測定器 MY -6 型をそれぞれ使用して測定した。

3 結 果

3.1.1 THF-MAH 錯体の生成 錯体の組成は THF および MAH の 1,2-ジクロルエタン等モル溶液を用いて連続変化法⁴⁾により決定した。その結果を図1に示す。図からわかるように MAH 溶液のモル分率が約 0.5 のところに極大値が認められた。レファレンスには同濃度の MAH のジクロルエタン溶液を使用して MAH の吸収を相殺した。

図1 連続変化法による THF-MAH 錯体の吸光度と MAH のモル分率との関係

[THF]=0.2 mol/l, [MAH]=0.2 mol/l, 溶媒: 1,2-ジクロルエタン
ref. [MAH]=0.2 mol/l を使用

図2 照射時間と酸素吸収量の関係 (30°C)

(1): 試料 MAH の THF 溶液 (モル比 1:3) 5 ml
(2): 試料 THF 5 ml

図3 MAH の THF 溶液の光遮断後の酸素吸収速度 (30°C, 暗黒下で放置)

(1): 試料: 光照射した MAH の THF 溶液 (モル比 1:3) 5 ml
(2): 試料: (1) と同じ試料で光照射を行わない系

3.1.2 MAH の THF 溶液の酸素吸収 MAH の THF 溶液に空气中 30°C で紫外線を照射すると酸素吸収がみられる。図2にその結果を示す。(1) は MAH の THF 溶液 (モル比 1:3) 5 ml の酸素吸収量を、(2) は THF 5 ml の酸素吸収量を示した

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

ものである。また光照射を行なった MAH の THF 溶液は光遮断後もなお酸素吸収を続ける。その結果を図 3 に示す。図 3 において (1) は MAH の THF 溶液に 1 時間紫外線照射したのち、紫外線を遮断して暗黒下 30°C で放置したときの酸素吸収曲線であり、(2) は光照射を行わない系のそれを比較のため示したものである。

なお本実験で使用した装置では酸素吸収が増大するにつれて系の酸素分圧が低下するため図 2 および図 3 の結果は定性的な意味をもつにすぎないが、照射時間とともに吸収量が增大することは明らかである。

3.1.3 MAH-THF 系の可視部スペクトル MAH の THF 溶液に空气中で光照射したときの可視部スペクトルの変化を図 4 に示す。光照射によって溶液は黄色に着色するが、さらに照射を続けるとだいたい色から赤紫色に変化する。これは図 4 に示した可視スペクトルの 455 m μ (黄) および 530 m μ (赤) の吸収極大の変化に相当する。一方紫外部スペクトルは一樣に増大するのがみられた。

さらに上述のようにして一定時間光照射を行なった MAH の THF 溶液を空气中あるいは真空中で暗黒下に放置したときの可視部吸収スペクトルは、真空中で放置したときは明らかなスペクトルの変化はみられないが、空气中に放置したときには、空气中で連続して照射を続けた場合 (図 4) と類似の変化を示す。

図 4 MAH の THF 溶液に紫外線照射したときの照射時間と可視部吸収スペクトルの関係

照射条件：空气中，30°C，時間 (1)：非照射系，(2)：15 min，(3)：43 min，(4)：75 min，(5)：105 min，(6)：135 min，(7)：255 min，(8)：365 min

3.1.4 紫外線照射時間による電気伝導度，ヒドロペルオキシド量および重合率の変化 MAH の THF 溶液に酸素存在下で所定時間紫外線照射し，この溶液の一部を St-MAH (モル比 1:1) に添加して暗黒下で重合を行なったときの照射時間と重合率の関係を図 5 (a) に示す。

また MAH の THF 溶液に (a) と同条件で紫外線照射した直後系に存在するヒドロペルオキシド量を照射時間に対してプロットしたのが図 5 (b) である。なおヒドロペルオキシドの定量は Nozaki ら⁹⁾の方法に従って行なったが，MAH が共存しても定量を妨害しないことを確かめた。

さらに MAH の THF 溶液に (a) と同条件で紫外線を照射

図 5 照射時間による電気伝導度，ヒドロペルオキシドおよび重合率の変化

(a)：THF-MAH (モル比 3:1) 酢酸エチル溶液に 30°C 空气中で光照射したのち 0.5 ml を St-MAH (モル比 1:1) に添加して暗黒下 30°C で 1 hr 重合させた。
(b)：MAH 1 g を THF で 5 ml とし，その 0.5 ml 中に含まれるヒドロペルオキシドを光照射後定量。
(c)：MAH の THF 溶液 (モル比 1:3) に空气中 30°C で光照射後測定

したときの電気伝導度の変化を図 5 (c) に示す。

3.2 重合反応

3.2.1 活性種の寿命と電気伝導度の関係 MAH の THF 溶液に 30°C 空气中で 1 時間紫外線照射したのち，その溶液を真空中あるいは空气中で暗黒下室温に放置し，一定時間ごとにその 0.5 ml を St または *n*-BVE (各 5 ml) に加えて暗黒下 30°C で 20 時間重合させたときの放置時間と重合率の関係を図 6 に示す。真空中で放置したときは電気伝導度はほとんど変化せず，St および *n*-BVE に対するこの溶液の重合活性もほぼ一定であった。それに反して空气中で放置したときは St の重合ではこの溶液の重合活性は放置時間とともに減少し，*n*-BVE の重合では放置時間とともに増大した。

図 6 照射後の MAH-THF 系を真空中または空气中で放置したときの放置時間と重合活性および電気伝導度との関係

重合率 {○：St 実線：真空中で放置，破線：空气中で放置
●：n-BVE 実線：真空中で放置，破線：空气中で放置
電気伝導度：○，●

3.2.2 重合率ならびにポリマー組成におよぼす添加物の影響 表 1～表 3 の重合条件に記載された添加物の影響を求めるために THF-MAH ([THF]：[MAH] = 2:1) 酢酸エチル溶液を 30

5) K. Nozaki, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1686 (1946).

表 1 スチレンの重合

実験番号	活性種 生成条件 ^{a)}	重合条件 ^{b)}	重合率 (wt%)	ポリマーの元素分析 (%) ^{c)}		ポリマー 中の St 含有率 (mol%)
				炭素(C)	水素(H)	
1-1	A	N	12.4	79.28	6.13	70.0
1-2	N	N	3.3	71.97	5.16	53.1
1-3	A	A	11.2	78.20	5.79	67.5
1-4	A	N(DPPH 6.8)	2.0	—	—	—
1-5	A	N (H ₂ O 87)	10.6	78.46	6.01	68.1
1-6	A	N (NH ₃ 76)	2.6	76.07	5.68	62.6
1-7	A	N (HCl 98)	2.9	69.20	4.83	46.7
1-8	A	N (AcOH 73)	11.7	78.15	5.80	67.4
1-9	照射せず	N	4.3	70.41	4.95	49.5

a) MAH の THF 溶液を照射する際の雰囲気, A: 空气中, N: 窒素中.
b) 重合時の雰囲気, A: 空气中, N: 窒素中, カッコ内は添加物とその重量(mg)を示す.
c) St 炭素 92.26%, 水素 7.74%
MAH " 48.99%, " 2.06%

表 2 n-ブチルビニルエーテルの重合

実験番号	活性種 生成条件 ^{a)}	重合条件 ^{b)}	重合率 (wt%)	ポリマーの元素分析 (%) ^{c)}		ポリマー中 の n-BVE 含有率 (mol%)
				炭素(C)	水素(H)	
2-1	A	N	69.3	67.60	10.21	81.1
2-2	N	N	4.0	66.43	9.75	76.0
2-3	A	A	27.9	72.01	12.15	100
2-4	A	N(DPPH 6.8)	24.9	71.80	12.01	99.4
2-5	A	N (H ₂ O 87)	3.8	61.39	7.48	54.1
2-6	A	N (NH ₃ 76)	0	—	—	—
2-7	A	N (HCl 98)	15.3	72.05	12.13	100
2-8	A	N (AcOH 73)	18.4	67.92	10.40	82.5
2-9	照射せず	N	4.6	60.35	7.08	49.5

a) MAH の THF 溶液に照射する際の雰囲気, A: 空气中, N: 窒素中.
b) 重合時の雰囲気, A: 空气中, N: 窒素中, カッコ内は添加物とその重量(mg)を示す.
c) n-BVE 炭素 71.94%, 水素 12.08%
MAH " 48.99%, " 2.06%

表 3 メタクリル酸メチルの重合

実験番号	活性種 生成条件 ^{a)}	重合条件 ^{b)}	重合率 (wt%)	ポリマーの元素分析 (%) ^{c)}		ポリマー中 の MMA 含有率 (mol%)
				炭素(C)	水素(H)	
3-1	A	N	4.5	59.50	7.80	95.0
3-2	N	N	0.5	—	—	—
3-3	A	A	0	—	—	—
3-4	A	N(DPPH 6.8)	2.9	60.12	8.09	100
3-5	A	N (H ₂ O 87)	3.8	58.69	7.30	87.7
3-6	A	N (NH ₃ 76)	0	—	—	—
3-7	A	N (HCl 98)	0	—	—	—
3-8	A	N (AcOH 73)	3.8	60.09	8.07	100
3-9	照射せず	N	1.1	58.66	7.32	87.5

a) MAH の THF 溶液に照射する際の雰囲気, A: 空气中, N: 窒素中.
b) 重合条件, A: 空气中, N: 窒素中, カッコ内は添加物とその重量(mg)を示す.
c) MMA 炭素 60.0%, 水素 8.05%
MAH " 48.99%, " 2.06%

℃ で 1 時間紫外線照射し, その 1 ml をモノマー 5 ml に加え, 暗黒下 30℃ で 20 時間重合させた。

空气中で照射した MAH の THF 溶液は St, n-BVE, MMA に対して重合開始能を有するが, その効果はモノマーにより差があり, n-BVE > St > MMA の順に大きい。窒素中で照射した溶液を添加したとき (1-2, 2-2, 3-2) には自然重合 (1-9, 2-9, 3-9) とほぼ同じ重合率しかえられず重合開始能は認められない。添加物が重合速度 (重合率で代用) および生成ポリマーの組成に及ぼす影響はかなり複雑ではあるが, 若干の例外をのぞけば次のような傾向が認められる。すなわちラジカル重合禁止剤である DPPH, O₂ によって抑制されるが完全に禁止されない。このとき生成ポリマーの組成は単独重合物に近い (イオン重合)。イオン重合禁止剤である H₂O, NH₃, HCl によっても抑えられるが, 完全には禁止されず生成ポリマーの組成は自然重合 (1-9, 2-9, 3-9 ラジカル重合と考えられる) のそれに近い。この傾向は重合速度の大きい

n-BVE の場合にかなりよく現われている。

3・2・3 種々の系による重合 MAH の THF 溶液がビニルモノマーに対して重合活性を有することがわかったので, さらに種々のエーテルを用いて重合活性の有無を検討した。表 4 に示したように他のエーテルも THF と同様にビニルモノマーに対して重合活性を有することを認めたが, ただ一つ DPE のみは重合活性を示さなかった。環状エーテルの THF と非環状エーテルの EE についてえられたポリマーの組成を求めたところ差異が認められなかった。

表 4 種々のエーテル-MAH 系による重合

モノ マー エーテル	St の重合率 (wt%) () 内はポリマ ー中の St 含有率	MMA の重合率 (wt%) () 内はポリマ ー中の MMA 含有率	n-BVE の重合率 (wt%) () 内はポリマ ー中の n-BVE 含有率
	(wt%)	(wt%)	(wt%)
THF	8.2 (72.4)	3.1 (90.7)	33.1 (100)
IPE	6.9	2.9	53.6
EE	6.4 (70.8)	3.4 (89.0)	24.5 (100)
n-BE	6.4	2.6	39.2
DCEE	5.3	2.9	0.3
Dox	5.0	0	0.1
DBE	4.6	0.9	15.7
DPE	0	0	0

活性種 (エーテル: MAH=2:1, 溶媒: 酢酸エチル, 1 hr 照射) 1 ml をモノマー 5 ml に加え, 暗黒下, 真空中 30℃ で 20 hr 重合。

4 考 察

前述したように Bawn ら⁶⁾は MAH と THF 共存下でのビニルモノマーの重合で, その開始機構において THF と MAH の間に錯体の生成を仮定しているが錯体生成を確認するには至っていない。

著者らは MAH および THF のジクロロエタン等モル溶液を種々の割合に混合したときの吸光度を連続変化法⁴⁾により測定し, 図 1 に示したように [MAH]/[THF]=1/1 のところに吸収極大を認め, 1:1 錯体の生成を確認した。なお Benesi と Hildebrand ら⁶⁾の方法により平衡定数の決定を試みたが, 良好な直線がえられず数値の決定には至らなかった。おそらく平衡値がかなり小さい (弱い錯体) ために測定誤差により直線性がえられなかったものであろう。

一方図 2 の酸素吸収量からわかるように MAH が共存すると酸素吸収は著しく加速されるが, 図 3 に示したように MAH が存在しても非照射系では吸収速度は極めて小さいことから, MAH の加速効果はおそらく前述の CT 錯体の寄与によるものであろう。

高倉ら⁷⁾は前照射した二, 三のエーテル-MAH 系がイソブチルビニルエーテルなどのビニルモノマーに対して高い重合活性を有することを報告している。著者らも表 4 に示したように多くのエーテル-MAH 系が St, MMA に対しても重合活性を有することを見出したが, 酸素原子に隣接する炭素原子に α-水素の存在しない DPE のみは全く重合活性を示さないことから, 活性種生成には α-水素の存在が不可欠の要素であるものと推定される。

活性種生成機構として次のようなものが考えられる。

6) H. T. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2703 (1949).

7) 高倉, 林, 岡村, 放高協年報, 6, 197 (1964).

MAH の大きな電子親和力 (0.57 eV)⁸⁾ と THF の誘電率 ($\epsilon = 6.91$)⁹⁾ およびカチオンに対する大きな溶媒和力を考慮すれば (III) $\rightleftharpoons$ (IV) $\rightleftharpoons$ (V) + (VI) の過程による自由カチオンの生成が推定される。高倉ら^{1,2)}はカチオン重合開始種として (V) を推定したが、本実験において認められたカチオン重合も (V) によって開始されたものであろう。

図 4 に示したとおり MAH の THF 溶液を空气中で紫外線照射すると、溶液の電子スペクトルが照射時間とともに変化し、また図 5 からわかるように系の電気伝導度も直線的に増加するのは上述のようにして生成する THF カチオンおよび MAH アニオンラジカルのようなイオン種濃度が増大することを示すものと推定される。

高倉ら⁷⁾はビニルカルバゾール、ビニルエーテルにくらべてカチオン重合性の小さいスチレン、 α -メチルスチレンの重合は前二者にくらべて無視される程度にしか起こらないことを報告しているが、本実験においては表 1～表 3 の添加物およびポリマー組成に示したとおりスチレンではむしろラジカル重合が観察された。ただし重合速度は高倉らのビニルエーテル、ビニルカルバゾールのそれに比べるとはるかに小さい。高倉らが極度に精製脱水したモノマー、溶媒を使用したのにくらべ、本実験における試剤の脱水が不十分であることを考えると、本実験においては重合速度の大きいイオン重合が抑制されたためラジカル重合の併起が観察されたものと考えられる。ただし St にくらべてカチオン重合性の大きいビニルエーテルにおいては本実験においてもカチオン重合が観察された。

本実験にみられたラジカル重合は次のような開始機構によるものと推定される。すなわち光照射した MAH の THF 溶液の少量を St 添加すれば THF が稀釈されるためカチオンの溶媒和が解除され、また系の誘電率が低下 (スチレンの誘電率 2.23)¹⁰⁾ す

るための平衡が右に偏し、生成した (VII) によってラジカル重合が開始されるものと推定される。なお本実験条件下でラジカル重合開始剤として考えられるものに THF の光酸化によって生成するヒドロペルオキシドがある。もし St の重合がこのヒドロペルオキシドによって開始されるものとするれば St の重合率とヒドロペルオキシド量との間に比例関係が存在するはずである。しかるに図 5 に示したように両者の間には一定の関係は見出されなかった。このことからヒドロペルオキシドはラジカル開始剤としてこの重合条件下では重要でないものと考えられる。

興味あることは光照射した MAH の THF 溶液を暗黒下空气中で放置すると、ひきつづき酸素吸収が起こり、可視スペクトルに変化がみられ、系の電気伝導度が増大するのに反し、真空中では可視スペクトルに変化がみられず、系の電気伝導度も一定値を示すことから、次のような交換反応がおこるものと推定される。

n -BVE の重合活性が放置時間とともに増大し、St のそれが減少するのはこのような交換反応のため (III) $\rightleftharpoons$ (IV) $\rightleftharpoons$ (V) + (VI) の平衡が右にシフトして (V) が増大し、(VI) の減少により (VII) の生成が減少することによるものと推定される。なおこの場合には (VII) の代りに $\text{THF}^{\oplus} - \text{O} - \text{O} \cdot$ が生成するであろうが、

$ROO\cdot$ は活性に乏しいため¹¹⁾室温における開始は困難となるであろう。また照射後の溶液に重合開始能が長時間持続されるのは (IV) あるいは (V) のタイプのカルボニウムイオンの安定性が大きいことを示唆する。カルボニウムイオンは窒素および酸素原子と隣接したときに大きく安定化されることが知られているが¹²⁾、本実験のように室温において何日間も安定に存在することは極めて特異的なものであり、この系特有の現象と思われる。

- 10) C. G. Le Févre, R. J. W. Le Févre, G. M. Parkins, *J. Chem. Soc.*, 1958, 1469.
- 11) J. Bond, C. W. Brown, G. S. Rushton, *J. polymer Sci., B*, 2, 1015 (1964).
- 12) R. H. Martin, F. W. Lampe, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1353 (1966); B. G. Ramsey, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3058 (1966).

8) G. Briegleb, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 3, 625 (1964).

9) R. S. Holland, C. P. Smyth, *J. Phys. Chem.*, 59, 1089 (1955).