モノマーの構造と反応性

経験的パラメータとラジカル重合反応性

大 津 隆 行*

Structure and Reactivity of Monomers
Relationship between Empirical Parameters
and Radical Polymerization Reactivities

Takayuki Otsu*

I. はじめに

ビニルモノマーのラジカルおよびイオン重合は、それぞれ次のように表わされる。

ラジカル重合では生長反応のおこりやすさ（モノマーの反応性）は用いた開始剤や溶媒などに関係なく、モノマーの構造によってきめられる。したがって、一般にビニルモノマーの構造と反応性の関係を定量化することは容易である。これに対してイオン重合ではモノマーの反応性はモノマーの構造はもちろん、対イオン（開始剤できまる）ならびに溶媒によっても変化するので、モノマーの構造と反応性の関係を定量化することは容易でない。しかし高分子合成の立場からはこの反応を規制する因子が多いだけ後者の方が興味深い。

ラジカル共重合のデータにもとづいて、ビニルモノマーの構造とラジカル重合反応性の取り扱いには、Alfrey,

Price (1947 年) による Q, e 論¹⁻³⁾ と、Hammett (1937 年)⁴⁾ に始まる置換基効果からの研究⁵⁻⁹⁾ とがある。何れもモノマーあるいはその置換基の極性ならびに共鳴効果の観点より取り扱うものである。なかでも前者は広くビニルモノマーの重合反応性の説明や予測に用いられている。本稿では、この両者の取り扱いと最近の発展ならびにお互いの関連性をのべると共に、これらをもとにして導かれた経験的パラメータを用いてラジカル重合反応性を評価する試みなどについてのべることにする。なお、モノマー反応性の理論的取り扱いやイオン重合反応性については本稿では扱わない¹⁰⁻¹³⁾。

II. Q, e の取り扱い、ならびにそれからみたモノマーの構造と反応性

1. Q, e の取り扱い Alfrey, Price は式〔1〕の生長反応の速度定数 (k_{12}) が式〔2〕で表わされると仮定した¹⁻³⁾。

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp\{-e_1 e_2\} \cdots \cdots \cdots \text{〔2〕}$$

ここで、 P_1 は $\text{M}_1 \cdot$ の共鳴安定化、 Q_2 は M_2 の共鳴安定化、 e_1 および e_2 はそれぞれ $\text{M}_1 \cdot$ および M_2 の極性効果を表わす。式〔2〕の関係をラジカル共重合におけるモノマー反応性比に代入すると、式〔3〕および〔4〕が得られる。

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \cdots \cdots \cdots \text{〔3〕}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\} \cdots \cdots \cdots \text{〔4〕}$$

ここで基準モノマーにスチレンを選び、その Q および

* 大阪市立大学工学部応用化学科 ()

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka City University ()

e 値を 1.0 および -0.8 と仮定し, さらにモノマーとそのラジカルの e 値が等しいと仮定すると, 式〔3〕および〔4〕を用いて多くのモノマーの Q, e 値を計算することができる。このようにして求められた多くのモノマー (約 500) の Q, e 値は Young¹⁴⁾ によってまとめられている。

以上のように Q および e 値はそれぞれモノマーの共鳴あるいは極性効果の程度を表わす実験的パラメータである。これに理論的解釈を与える試みや, この取り扱いに含まれる仮定を再検討する試みがなされているが, このような点も本稿ではふれない¹⁵⁻¹⁷⁾。

2. Q 値とモノマーの構造 Q 値はスチレンを基準 (1.0) として求められたもので (これからエチレンの $Q=0.01\sim0.015$ となる), 一般に置換基による立体効果が無視できる限り置換基との共役の程度を示す値である。経験的には Q が 0.2 以上のモノマーを共役モノマー, それ以下のモノマーを非共役モノマーとよんで区別される。前者には置換基として $C=C, C=O, C\equiv N, NR_2, SR$ を含むモノマーが, 後者にはそれ以外の置換基を含

むモノマーが含まれる。また実験的にビニルモノマーの紫外吸収スペクトルの吸収極大と $\log Q$ の間に直線関係 (図 1) が成立することが見出されており¹⁸⁾, これから Q 値を予測することも可能である。

Q 値はモノマー中の二重結合に結合した置換基の数と結合位置に関して, とくに立体効果が働くような場合には予想される値よりも小さく表われる。たとえば, フェニルチオエチレン誘導体については次のような Q, e 値が求められている¹⁹⁾。

1,1-ジ置換体ではモノ置換体よりも Q 値は大きくなるが, 1,2-ジ置換体では著るしく小さくなる。同様な傾向はフェニルエチレン¹⁴⁾, プテン²⁰⁾および塩化プロペンル異性体モノマー²¹⁾についても認められており, 一般にモノマーの反応性は 1,1-ジ置換体 > モノ置換体 >> 1,2-*trans*-ジ置換体 $\geq$ 1,2-*cis*-ジ置換体の順となる。

1,1-ジ置換モノマー 2つの置換基がいずれも共役基であるモノマー, たとえばビニリデンシアニド²²⁾, α -シアノアクリル酸メチル^{23,24)}の場合には異常に大きい Q 値が観察される。山田, 大津²⁵⁾は数種の α -置換アクリル

表 1 スチレン (M_2) とのラジカル共重合 (60°C) における 1,1-ジ置換モノマー ($\text{CH}_2=\text{CXY}$; M_1) の共重合パラメータ

X	Y	r_1	r_2	e_1	Q_1	文献
CN	OCH ₃	0.35	0.35	0.40	0.72	26
CN	CH ₃	0.16	0.30	0.81	1.12	14
CN	C ₆ H ₅	0.7	0.02	1.26	9.60	27
CN	H	0.04	0.40	1.20	0.60	14
CN	Cl	0.13	0.06	1.40	2.83	25
CN	OCOCH ₃	0.20	0.16	1.06	1.17	28
CN	COOCH ₃	0.03	0.01	2.1	12.6	24
CN	CN	0.001	0.005	2.85	20.1	22
COOCH ₃	OCH ₃	0.51	1.10	0.04	0.47	26
COOCH ₃	CH ₃	0.50	0.50	0.40	0.74	14
COOCH ₃	C ₆ H ₅	0.19	0.04	1.41	4.28	29
COOCH ₃	H	0.18	0.75	0.60	0.42	14
COOC ₂ H ₅	Cl	0.30	0.08	1.13	2.65	25
COOC ₂ H ₅	Br	0.50	0.06	1.07	3.70	25
COOC ₂ H ₅	OCOCH ₃	0.20	0.57	0.67	0.54	30
COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	0.08	0.03	1.66	4.78	25
COOCH ₃	CN	0.03	0.01	2.1	12.6	24

図 1 モノマーの $\log Q$ と $\lambda_{\max}$ の関係:

1. プテン-1, 2. エチレン, 3. ヘキセン-1, 4. イソプテン,
5. 塩化ビニル, 6. アリルアルコール, 7. アクリル酸メチル,
8. アクリル酸イソプロピル, 9. アクリル酸ベンジル, 10. アクリル酸- β -クロロエチル, 11. アクリロニトリル, 12. メタクリル酸-*n*-ブチル, 13. メタクリル酸イソブチル, 14. メチルビニルケトン, 15. メタクリル酸メチル, 16. メタクリル酸ベンジル,
17. スチレン, 18. メタクリル酸- β -クロロエチル, 19. アクロレイン, 20. メタクリル酸フェニル, 21. メタクリル酸-*p*-メチルフェニル, 22. メタクリル酸-*m*-メチルフェニル, 23. メタクリル酸-*p*-クロロフェニル, 24. メタクリル酸-*m*-クロロフェニル,
25. メタクリル酸-*p*-ニトロフェニル, 26. メタクロレイン,
27. ブタジエン, 28. イソプレン, 29. 2,3-ジメチルブタジエン,
30. クロロプレン, 31. クロトンアルデヒド

酸エステルおよび α -置換アクリロニトリルとスチレンの共重合を行ない、表1の結果をまとめた。この結果から、これら 1,1-ジ置換モノマー、

の Q 値は相当するモノ置換モノマーの Q 値と式〔5〕～〔6〕の関係で表わされる。

$$\begin{aligned} \log Q_{\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{matrix}} &= \log Q_{\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{matrix}} \\ &+ (\log Q_{\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}} - \log Q_{\text{CH}_2=\text{CH}_2}) \\ &= \log Q_{\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{matrix}} + \Delta \log Q_{\text{X}} \cdots \cdots \text{〔5〕} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log Q_{\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{matrix}} &= \log Q_{\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}} \\ &+ (\log Q_{\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}} - \log Q_{\text{CH}_2=\text{CH}_2}) \\ &= \log Q_{\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}} + \Delta \log Q_{\text{Y}} \cdots \cdots \text{〔6〕} \end{aligned}$$

ここで、 $\Delta \log Q_{\text{X}}$ および $\Delta \log Q_{\text{Y}}$ はそれぞれエチレンに1つの置換基 (X あるいは Y) が導入された場合にみられる $\log Q$ の増加量であり、X あるいは Y 置換基による共鳴効果をしめす。これら値は既報の Q 値を用いて計算することができる (表2)²⁵⁾。したがって式〔5〕、〔6〕から 1,1-ジ置換モノマーの Q 値を予測できるが、これらモノマーのなかには天井温度の低いものが多いために制約は避けられない。

表2 式〔5〕あるいは〔6〕における $\Delta \log Q$ 値

X あるいは Y	$\Delta \log Q$	X あるいは Y	$\Delta \log Q$
CH ₃ O	0.06	Br	0.95
CH ₃	0.26	OCOCH ₃	0.20
H	0	COOCH ₃	1.19
Cl	0.74	CN	1.50

式〔5〕および〔6〕の成立 (ならびに後述する式〔7〕および〔8〕の成立) は α -置換アクリル酸エステルおよびアクリロニトリルの反応性が置換基の共鳴と極性効果で表わされることを意味する。しかし α -置換基の立体効果が重要な場合もある。たとえば α -置換基の共鳴と極性効果があまり変化せず、立体的な嵩高さの異なるようなアルキル置換体については相対的に立体効果が重要となる (III. 7 参照)。

1,2-ジ置換モノマー この場合には置換基による立体効果のために単独および共重合性はきわめて小さく、 Q 値も相当する 1,1-ジ置換モノマー あるいは モノ置換モノマーより小さくなる。たとえば、 β -アルキル置換スチレンの反応性は相当する α -アルキルスチレンの 1/10～1/20 であり^{31,32)}、 α -置換クロトン酸エステルの反応性

は α -置換アクリル酸エステルの約 1/20 である³³⁾。また、*cis* および *trans* 異性体を比較すると、一般に反応性は後者の方が大で、したがって Q 値も大きくなる (表3)。

表3 1,2-ジ置換モノマー (CHX=CHY) の *cis* および *trans* 体の Q , e 値

置 換 基		異性体	Q	e	文 献
X	Y				
CH ₃	CH ₃	<i>trans</i>	0.004	-1.06	20
		<i>cis</i>	0.004	-0.98	20
CH ₃	Cl	<i>trans</i>	0.009	-1.33	21
		<i>cis</i>	0.005	-1.66	21
Cl	Cl	<i>trans</i>	0.01	1.28	14
		<i>cis</i>	0.003	1.25	14
CH ₃	C ₆ H ₅	<i>trans</i>	0.052	-1.30	32
		<i>cis</i>	0.029	-0.92	32
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<i>trans</i>	0.03	-0.08	14
		<i>cis</i>	0.013	-0.03	14
SC ₆ H ₅	SC ₆ H ₅	<i>trans</i>	0.056	-2.5	19
		<i>cis</i>	0.026	-2.3	19
COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	<i>trans</i>	0.61	1.25	14
		<i>cis</i>	0.059	1.49	14
COOCH ₃	COOC ₆ H ₅	<i>trans</i>	0.76	1.49	14
		<i>cis</i>	0.09	1.27	14

3. e 値とモノマーの構造 モノマーの e 値はそれに含まれる置換基による二重結合の電子密度を表わし、置換基が電子吸引力ならば負の e 値、電子受容性ならば正の e 値を示す。古川、鶴田³⁴⁾はモノマーの e 値とその置換基の Hammett の σ 値との間に直線関係のあることを見出している。仮定からスチレンの e 値は -0.8 とおかれているが、フェニル置換基の σ 値は -0.01 である点に留意する必要がある。

式〔5〕および〔6〕と同様に、1,1-ジ置換モノマー、とくに α -置換アクリル酸エステルおよびアクリロニトリルの e 値は式〔7〕あるいは〔8〕の関係で表わされる²⁵⁾。

$$e_{\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{matrix}} = e_{\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{matrix}} + 2.4 \sigma_{\text{X}} \cdots \cdots \text{〔7〕}$$

$$= e_{\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}} + 2.4 \sigma_{\text{Y}} \cdots \cdots \text{〔8〕}$$

ここで、 σ_{X} および σ_{Y} はそれぞれ X および Y 置換基の Hammett の置換基定数である。式〔7〕、〔8〕はこれらモノマーの e 値を予測するのに用いることができる。同様に、1,2-ジ置換モノマーについても置換基の極性効果に加成性のあることがわかる (表3参照)。

4. Q , e 値とモノマーの反応性

i. Q 値と速度定数の関係 数種のモノマーの Q , e 値とこれらモノマーのポリマーラジカルに対する反応の速度定数の関係を表4にまとめる³⁵⁾。表4からモノマーの反応性は e 値に殆んど関係なく、 Q 値に比例しているこ

表4 種々のモノマーおよびそのラジカルとの反応の速度定数 (60°C)

モノマー	Q	e	ポリマーラジカル							
			酢酸ビニル	塩化ビニル	アクリル酸メチル	アクリロニトリル	メタクリル酸メチル	メタクリロニトリル	スチレン	ブタジエン
酢酸ビニル	0.026	-0.22	2040	6150	140	104	29	16	3.3	—
塩化ビニル	0.044	0.20	6800	12900	250	130	48	—	10	—
アクリル酸メチル	0.42	0.6	20000	160000	1250	—	—	—	230	—
アクリロニトリル	0.60	1.2	30000	650000	—	425	425	—	435	300
メタクリル酸メチル	0.74	0.4	200000	—	—	2350	575	290	340	140
メタクリロニトリル	1.0	1.0	200000	—	—	—	860	190	590	290
スチレン	1.0	-0.8	200000	650000	7000	10000	1250	760	178	75
ブタジエン	2.39	-1.05	—	—	—	—	2300	—	220	105

とがわかる。すなわち、一般にQ値の大きい共役モノマーではラジカルと容易に反応するが、非共役モノマーでは反応性は小さい。また、モノマーに対するラジカルの反応性は共役モノマーから生成するラジカルの方が、非共役モノマーから生成するラジカルより小さい。いいかえるとモノマーとラジカルの反応性に逆比例関係のあることがわかり、重合反応性に重要な役割を演ずる(II.4. iii 参照)。

ii. e 値と速度定数の関係 表4に示した反応速度定数はモノマーのe値と直接関係はない。しかしQ値があまり変化しない共役モノマーあるいは非共役モノマーの間で、しかも立体効果の働かないときには、反応性のちがいはe値によって説明される場合が多い。式[3]および[4]のモノマー反応性比の積をとると、式[9]が導かれる。

$$r_1 r_2 = \exp\{-(e_1 - e_2)^2\} \dots\dots\dots [9]$$

したがって、両モノマーのe値の差が大きければ交互共重合反応性の大きいことがわかり、Q値があまり変化しない共重合系ではこの関係が成立する。

しかし、無水マレイン酸のように強い電子受容性モノマーは電子供与性モノマーたとえばビニルエーテル、ビニルスルフィド、 α -オレフィンあるいはアリルモノマーと交互共重合を行なうことが知られている³⁶⁾。この場合、次に示すような、極性遷移状態を形成して交互生長の活性化エネルギーを低下させるためと説明されてきた^{37,38)}。しかし、このような考えが発表された当時から

あるいは

交互共重合を行なうモノマー間で錯体の生成が考慮されていたが³⁹⁾、山下ら^{39,40)}はp-ジオキセンと無水マレイン

酸などの系で次のような電荷移動錯体の生成を確か

め、このような錯体が1つのモノマーとして交互共重合すると仮定して錯体モノマーの反応性の評価を行なっている(表5参照)。

この場合、形成される電荷移動錯体の平衡定数が重要であり、これが小さいときには電荷移動錯体の関与をほとんど無視できると思われる(厳密には三元共重合として取り扱うべきである)。たとえば電子供与性のビニルスルフィドとビニルエーテル(いずれも $K=10^{-2}$ l, mol⁻¹)は共に無水マレイン酸と交互共重合を行なうが^{41a)}、ポリ無水マレイン酸ラジカルを含めて他の多くのポリマーラジカルに対するビニルエーテルとビニルスルフィドの選択反応性は用いたポリマーラジカルの極性に依存する^{41b)}。また、 α -シアノアクリル酸メチルは無水マレイン酸と同程度のe値をもつが、Q値は大きく異なる(表1参照)。このものは電子供与性の共役モノマー(たとえばスチレン)と無開始剤で交互共重合を行なうが、非共役モノマー(たとえばビニルエーテルなど)とは0°Cで混合するだけで重合がおこり交互共重合体は生成しない(ほとんど α -シアノアクリル酸メチルよりなるポリマーが生成する)⁴²⁾。単独重合性とQ値のちがいに由来すると思われる。

特定のポリマーラジカルに対して置換基だけがことなる一連のモノマーの反応性は共鳴効果を考慮したHammett式に従うが、逆に特定のモノマーに対するポリマーラジカルの反応性は極性のみを考慮したHammett式に従う。この点は次章でのべる。また、p-置換スチレン⁴³⁾およびメタクリル酸アルキル⁴⁴⁾の k_p はそれぞれHammettの σ 値およびTaft式の σ^* 値と直線関係にあることが見出されている(図2および3)。いずれも ρ あるいは ρ^* は正の値であり、 σ あるいは σ^* が正に大きく

図2 p -置換スチレンの k_p とハメットの σ の関係 (30°C);

1. OCH₃, 2. CH₃, 3. H, 4. F, 5. Cl, 6. Br, 7. CN

図3 メタクリル酸アルキルの k_p とエステルアルキル基の σ^* の関係

1. i -C₃H₇, 2. C₂H₅, 3. C₆H₁₁CH₂CH₂, 4. CH₃,
5. C₆H₅CH₂CH₂CH₂, 6. C₆H₅CH₂CH₂, 7. CH₃OCH₂CH₂,
8. C₆H₅CH₂, 9. ClCH₂CH₂, 10. C₆H₅

なる (モノマーの e としては正に大) ほど k_p は大きくなる。簡単には生長反応の遷移状態における静電的反発が低下するためと説明することができるだろう。

iii. Q と e の関係ならびにそれらの変化 Alfrey, Price によるモノマーの Q と e の間には直接的な関係はない。しかし川端¹⁵⁾によってスチレンの $Q=1.0$, $e=0$ と仮定して再計算された Q , e 値では, お互いの間に共役モノマーおよび非共役モノマーについてそれぞれ別の直線関係のあることが見出されている。

一般に, モノマーの Q , e 値はそれに固有の値であり, 反応条件などによって変化しない¹⁷⁾。しかしある種のモノマーが解離性, または添加物と錯体を形成するような場合には見掛け上変化させることができる^{45~51)}。たとえ

ば, ZnCl₂, SnCl₄ のようなルイス酸は極性モノマーと錯体を形成する。

ただし, $K_1=2.0 \pm 0.1$, $K_2=1.0 \pm 0.1 \text{ mol/l}$ (ベンゼン中, 20~25°C)⁴⁸⁾

錯体形成能をもたないモノマーとの共重合データから求められた錯体モノマーの見掛けの Q , e 値を表5にまとめる。同表には交互共重合を行なうモノマー間の電荷移動錯体 (II. 4. iv 参照) についての値も示した^{52, 53)}。ルイス酸との錯体形成によってモノマーの Q , e 値はともに増大し, とくに電子受容性の増大することがわかる。古くからルイス酸存在下で極性モノマーがオレフィン類と共重合しやすくなることが知られていたが^{52, 53)}, 最近, このようなルイス酸錯体はオレフィンやジエンなどと交互共重合を行なうことが見出され, 注目をよんでいる^{54~57)}。

表5 錯体モノマーの見掛けの Q , e 値

錯体モノマー	Q	e	文献
MMA-ZnCl ₂	26.3	4.2	45
MMA-SnCl ₄	2~4	0.4~1.0	49
EA-SnCl ₄	3.58	1.92	49
AN-ZnCl ₂	12.6	8.2	47
AN-SnCl ₄	2.64	2.22	49
MVP-ZnBr ₂	0.84	0.73	50
E-AgNO ₃	29.5	1.66	51
PD-MAn	2.4	0.98	40 b
CEVE-MAn	2.2	0.31	40 b
MMA	0.74	0.40	14
EA	0.52	0.22	14
AN	0.60	1.20	14
MVP	0.86	-0.56	14
E	0.015	-0.20	14

* 略号: MMA メタクリル酸メチル, EA アクリル酸エチル, AN アクリロニトリル, MVP 2-メチル-5-ビニルピリジン, E エチレン, PD p -ジオキセン, CEVE β -クロロエチルビニルエーテル, MAn 無水マレイン酸

iv. Q , e 値よりみたモノマーの単独重合性 ここでは立体効果が無視できるような 1-置換および 1,1-置換モノマーについて考えよう。表4からラジカル重合においてはモノマーの Q 値が第1次因子として働き, e 値は第2次因子として働くことがわかる (事実 e 値の差が大きいモノマー間で, Q 値が大きく異なる場合には共重合性はきわめて悪い)。したがって, これまでにのべてきたようにしてモノマーの Q 値が予測されるが, Q 値の大きい共役モノマーでは「モノマーとして高反応性であるが, そのラジカルは低反応性である」といえる。

このようなモノマーは一般に開始反応をおこしやすく、したがって誘導期などを生じにくく、かつ重合の再現性が比較的よい。しかし、生長ラジカルは比較的安定で反応性に乏しく、したがって k_p は小さく、生長反応の選択性が大となる(副反応をおこしにくい)。

これに対して Q 値の小さい非共役モノマーでは「モノマーとして低反応性であるが、そのラジカルは高反応性である」といえる。したがって、共役モノマーと逆に開始反応をおこしにくく、重合の再現性にも乏しい。しかし生長ラジカルは高反応性であるために k_p は大で、生長反応の選択性に乏しい。重合反応はポリマーラジカルの関与する多くの重合系中に存在する物質との競争反応よりなっているため、ラジカルが高反応性であることは生長以外の副反応(たとえば頭頭付加や種々の物質との連鎖移動反応など)をおこしやすく、生成ポリマーの構造にまで影響する。このようなちがいを共役モノマーであるスチレンと、非共役モノマーである酢酸ビニルについて表6に示す。

表6 スチレンと酢酸ビニルのラジカル重合(60°C)

モノマー	スチレン	酢酸ビニル
生長速度定数 (k_p , mol ⁻¹ , sec ⁻¹)	176	3700
停止速度定数 (k_t , mol ⁻¹ , sec ⁻¹)	7.2×10^7	1.17×10^9
トルエンへの移動定数	1.25×10^{-5}	2.1×10^{-3}
モノマーへの移動定数	6.0×10^{-8}	2.5×10^{-4}
生成ポリマーの枝分かれ	~0	多い
生成ポリマーの頭頭結合	~0	約2 mol%

次にモノマーの e 値であるが、 Q 値の等しいようなモノマー間のラジカル共重合性を比較する上で重要である。しかし e 値が正に大きい電子受容性モノマーと負に大きい電子供与性モノマーの間では Q 値に関係なく交互共重合のおこる例が知られている(II.4.ii 参照)。また、 e 値が正あるいは負に大きいモノマーではそれぞれアニオンあるいはカチオン重合をおこしやすく、ラジカル重合性に乏しいと考えられてきた。しかし e が 2.1 と正に大きい α -シアノアクリル酸メチルではもちろんきわめて弱い塩基(たとえば水)によって速やかにアニオン重合がおこるが、酢酸のような禁止剤の存在下では容易にラジカル重合もおこる^{23,24)}。また、 p -置換スチレンおよびメタクリル酸アルキルについても置換基の電子受容性の増大する(したがってモノマーの e が正に大きくなる)ほど k_p は増大する(図2および3)。したがって、一般にモノマーの e 値が正に増大するほどラジカル単独重合性も増大するとみるべきであろう。

モノマーのラジカル単独重合性をきめる他の重要な因子にその天井温度と破壊的連鎖移動効果がある。一般に

モノ置換モノマーの天井温度は 200°C 以上であるので、通常の重合条件では問題とはならない。しかし 1,1-ジ置換モノマーでは重合熱が小さいために天井温度が低くなるので、この点の注意が必要である。また、モノマー中にベンジル型あるいはアリル型の活性水素原子をもつ α -オレフィンやアリル系モノマーでは破壊的モノマー連鎖移動がおこりやすく、高重合は見掛上進行しない。このような反応のおこりやすさはモノマーの Q 値と関係し、アリル型活性水素原子を有する非共役モノマーでは生長ラジカルが高反応性であるためにおこりやすい。たとえば酢酸イソプロペニル、酢酸アリル、塩化イソプロペニル、塩化アリル、プロピレン、イソブテンなどではこのような理由でラジカル高重合をおこさない(ただし、無水マレイン酸とは II.4.ii でのべた理由で交互共重合を行なう)。しかし共役モノマーで α -位にメチル基をもつもの、たとえばメタクリル酸メチル、メタクリロニトリルでは生長ラジカルが比較的安定で α -メチル基への移動反応は生長反応に比しておこりにくく、高分子量ポリマーを生成する。

III. 置換基効果, ならびにそれからみたモノマーの構造と反応性

1. 置換基効果 置換基だけがことなる一連の反応の自由エネルギーによらず構造の効果は古くより Hammett 式〔10〕で議論されてきた⁴⁻⁶⁾。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma \dots\dots\dots [10]$$

ここで k および k_0 は置換および無置換化合物の反応の速度定数であり、 ρ は反応に固有の定数である。 σ は Hammett の置換基定数で、置換安息香酸の解離定数より求められた値である。式〔10〕は多数のイオン反応について成立し、得られた ρ 値から反応の遷移状態などについて有益な知見が与えられてきた。

しかし 1950 年頃より、ラジカル反応に Hammett 式を適用する試みがふえるにつれて不成立の例が多くみられるようになった^{9,58)}。なかでもハロゲン原子による水素引き抜き反応のような親電子置換反応では式〔10〕の σ の代りに σ^+ を用いた場合(式〔11〕)⁵⁹⁾によりよく適用されることが指摘された^{9,60)}。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma^+ \dots\dots\dots [11]$$

ここで σ^+ は置換フェニルジメチルカルビニルクロリドの S_N1 加溶媒分解から求められた置換基定数である。親電子置換反応においては遷移状態で形成されるカルボニウムイオンをより安定化させるような電子供与性の置換基に対して σ より大きい σ^+ を見積ろうとするものである(図4参照)。この試みは、湯川、都野⁶¹⁾によ

って式〔12〕のごとく展開させられた。

$$\log(k/k_0) = \rho(\sigma + r\Delta\sigma_R^+) \dots \dots \dots [12]$$

ここで $\Delta\sigma_R^+$ は共鳴置換基定数とよばれ、 $(\sigma^+ - \sigma)$ から計算される。 r は共鳴安定化の程度を示す定数である。

しかし、求核的置換反応においては逆に式〔13〕の成立を考慮すべきである。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma^- \dots \dots \dots [13]$$

ここで σ^- は置換フェノールやアニリンの反応から求められ、電子吸引性の置換基に対して σ より大きい値をもつ。式〔13〕の適用は古く Walling ら⁶²⁾によりポリスチリルラジカルに対する置換スチレンの反応に対して試みられた。

低分子のラジカル反応における置換基効果は親電子反応について多く試みられているが、求核的反応の例は少ない。実験的なむづかしさもあるが、ポリマーラジカルの関与する反応ではこの点は有利であり、モノマーの置換基をかえることによって両者の反応データを豊富に取り扱うことができる (III.2 参照)。

反応位置が置換基と共役していないような一連の化合物の反応においては、置換基の共鳴効果は重要とならず、むしろ立体効果が極性効果とともに重要となる。このような場合の置換基効果の取り扱いに Taft の式〔14〕がある⁶³⁾。

$$\log(k/k_0) = \rho^*\sigma^* + \delta E_S \dots \dots \dots [14]$$

ここで σ^* および E_S はメチル置換体を基準としてエステル酸あるいはアルカリ加水分解より求められたそれぞれ極性および立体置換基定数である。 ρ^* および δ は極性および立体効果の程度を示す定数である。式〔14〕を用いてエステルモノマーおよびアルキル置換モノマーの反応性について解析されている (III.7 参照)。

2. Hammett 式の一般化 一連の反応における化合物の反応性が置換基の極性と共鳴効果の独立の寄与の和として表わせると考えると、式〔15〕が得られる^{58, 64)}。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma + rE_R \dots \dots \dots [15]$$

ここで σ および E_R はそれぞれ極性 (Hammett) および共鳴置換基定数であり、 ρ および r は極性および共鳴の程度を表わす反応定数である。式〔11〕および〔13〕と式〔15〕の取り扱いのちがいを図 4 にしめす。前者では反応性の差を新しい σ で見積ろうとするのに対して、後者では別のパラメータで表わそうとするものである。

式〔15〕で、多くのイオン反応などでみられるごとく置換基の極性効果のみが重要なとき (したがって $r=0$) には簡単に Hammett 式〔10〕となる。また共鳴効果のみが重要である反応の場合 ($\rho=0$) には式〔16〕となる。

図 4 式〔11〕,〔13〕と式〔15〕の取り扱いの比較

A 親核的反應, B 親電子反應

$$\log(k/k_0) = rE_R \dots \dots \dots [16]$$

したがって反応性が結合エネルギー効果で支配されるような反応から E_R を算出することができる。実際にはポリスチリルラジカルの置換クメンへの連鎖移動反応 (水素引抜反応) を基準反応に選び、この反応の ρ を -0.7 , r を 1.0 と仮定して求められている^{58, 64)}。このようにして求められた E_R 値を表 7 にまとめる。 E_R 値は $(\sigma^+ - \sigma)$ および $(\sigma^- - \sigma)$ 、川端¹⁵⁾らの Q 値、Bamford ら⁶⁵⁾の β 値、山田らの $\Delta \log Q$ (表 2) とよい対応関係にあることが見出されている⁵⁸⁾。

表 7 置換基の E_R 値*

置 換 基	E_R	置 換 基	E_R
H	0	<i>p</i> -F	0.12
<i>m</i> -CH ₃	0	<i>p</i> -C ₂ H ₅ O	0.12
<i>p</i> -CH ₃	0.03	<i>p</i> -CF ₃	0.13
<i>p</i> -CH ₃	0.03	<i>p</i> -CH ₃ S	0.13
<i>p</i> -C ₂ H ₅	0.03	<i>p</i> -COOC ₂ H ₅	0.13
<i>p</i> - <i>i</i> -C ₃ H ₇	0.03	<i>p</i> -NHCOCH ₃	0.14
<i>p</i> - <i>t</i> -C ₄ H ₉	0.03	<i>p</i> -OH	0.14
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ Si	0.03	<i>p</i> -COOCH ₃	0.15
<i>m</i> -CH ₃ O	0.05	<i>m</i> -CN	0.18
<i>m</i> -Cl	0.08	<i>p</i> -NH ₂	0.19
<i>m</i> -Br	0.09	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N	0.24
<i>p</i> -Cl	0.10	<i>p</i> -SO ₂ NH ₂	0.25
<i>p</i> -CH ₃ O	0.11	<i>p</i> -SO ₂ CH ₃	0.25
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ Si	0.11	<i>p</i> -CN	0.24
<i>p</i> -Br	0.12	<i>m</i> -NO ₂	0.35
<i>p</i> -I	0.12	<i>p</i> -NO	0.41

* 他のパラメータとの相関関係 [$E_R=0.76(\sigma^- - \sigma)$ または $0.22(\sigma^+ - \sigma)$] より求めた値も含む

3. 共鳴効果を加味した他の Hammett 式, ならび

にそれらと Q , e 論との相関性 右田, 島村ら⁶⁶⁾は置換フェニルラジカルによる置換ベンゼンの p -位アリアル化に対して式〔17〕を, また井本, 木下ら⁶⁷⁾は p -置換スチレン相互間のラジカル共重合より式〔18〕を提出している。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma + \tau_p \quad \text{.....〔17〕}$$

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma + R \quad \text{.....〔18〕}$$

ここで τ_p および R はいずれも相当する反応に対する共鳴置換基定数であり, 式〔15〕の E_R と相関関係がある。最大のちがいは反応定数 (r) が含まれているかないかである。

式〔15〕および Q , e 論の基本式〔2〕を書き直すと式〔19〕および〔20〕が得られる。これらならびに Bamford ら⁶⁸⁾の式〔21〕を比較するといずれも同形であり, また式〔17〕および〔18〕とも同形であることがわかる。

$$\log k = \log k_0 + \rho\sigma + rE_R \quad \text{.....〔19〕}$$

$$\log k_{12} = \log P_1 - e_1e_2 + \log Q_2 \quad \text{.....〔20〕}$$

$$\log k_S = \log k_T + \alpha\sigma + \beta \quad \text{.....〔21〕}$$

すなわち, いずれも右辺第1項は攻撃ラジカルの基準の反応性, 第2項は攻撃ラジカルと被反応物の極性項, 第3項は被反応物の共鳴項である。お互いに相関性のあることは明らかである。

4. 式〔15〕から置換基効果としてのモノマーの極性と共鳴効果の評価 式〔15〕を移項すると式〔22〕~〔24〕が誘導される。

$$\log(k/k_0) - rE_R = \rho\sigma \quad \text{.....〔22〕}$$

$$\log(k/k_0) - \rho\sigma = rE_R \quad \text{.....〔23〕}$$

$$\log(k/k_0)/\sigma = \rho + r(E_R/\sigma) \quad \text{.....〔24〕}$$

多数の置換基について σ 値が E_R 値より多く正確に求められているので, 適用に際しては式〔22〕の形で用いる方が好都合である。すなわち, 式〔22〕の左辺が右辺の σ と直線関係を満足するように r を選ぶことによって, ρ および r が決められる。

このようにして式〔15〕はほとんどすべてのイオン反応ならびにラジカル反応に適用しうることが見出された。詳細は別稿^{38, 69)}にゆづり, ここではモノマーの反応性に適用した場合についてのべる。井本, 木下らは p -置換スチレンのラジカル単独重合⁴³⁾ならびにこれらモノマー相互間の共重合⁶⁷⁾における置換基効果について研究している。前者の結果は II. 4. ii でのべた。相互共重合における反応は次式で表わされる。

攻撃ラジカルを一定 (X を固定) して反応する p -置換スチレンの置換基効果はいずれの X に対しても通常の Hammett 式〔10〕に従わない (図 5)。このことは Walling ら⁶²⁾の結果とも一致する。この反応に式〔15〕を適用すると表 8 に示した ρ および r で直線関係が成立した。同様な結果は m -置換ポリスチリルラジカルに対する p -置換スチレンの反応における置換基効果についても認められたが⁶⁹⁾, p -あるいは m -置換ポリスチリ

図 5 p - X -置換ポリスチリルラジカルの p - Y -置換スチレンへの付加反応における Y の置換基効果

1. $X=\text{CH}_3\text{O}$, 2. $X=\text{H}$, 3. $X=\text{Cl}$, 4. $X=\text{Br}$, 5. $X=\text{CN}$

表 8 p -置換ポリスチリルラジカルに対する p -置換スチレンの反応性に式〔15〕の適用

攻撃ラジカル中の置換基 (X)	ρ	r	S
p - CH_3O	0.85	1.5	0.027
H	0.60	1.4	0.029
p - Cl	0.15	1.5	0.025
p - CN	-0.25	0.7	0.020

ルラジカルに対する m -置換スチレンの反応については $r=0$, すなわち通常の Hammett 式〔10〕が成立した⁷⁰⁾。このことは生成ラジカルの置換基による共鳴安定化が重要であることを物語っている。表 7 から, r は p - CN 置換体を除いて r は約 1.5 の値であり, ρ は攻撃ラジカル中の置換基の極性に依存して変化する。

一方, p -置換モノマーを一定 (Y を固定) として攻撃ラジカル中の置換基を変化した場合の置換基効果は図 6 に示すように通常の Hammett 式 (すなわち式〔15〕で $r=0$) が成立する。 ρ 値は表 9 のように p -置換スチレンの極性に対応して変化する。このように攻撃ラジカル側の置換基効果では共鳴項は無視でき, 被反応モノマー側の置換基効果で重要となることは p -置換ポリスチリルラジカルに対する置換クメンの連鎖移動反応についても認められている⁷¹⁾。

図6 p -X-置換ポリスチリラジカルが p -Y-置換スチレンへの付加反応における X の置換基効果

1. Y=CH₃O, 2. Y=H, 3. Y=Cl, 4. Y=Br, 5. Y=CN

表9 p -置換スチレンに対する p -置換ポリスチリラジカルの反応性に式〔15〕の適用

反応するモノマー中の置換基 (Y)	ρ	γ
p -CH ₃ O	0.67	0
H	0.49	0
p -Cl	0.05	0
p -Br	0.10	0
p -CN	-0.56	0

上記反応の遷移状態は次式のごとく表わされる。

上述の結果から遷移状態における X および Y 置換基の極性効果は重要に働くが、X の共鳴効果は関係せずに Y の共鳴効果が重要であることがわかる。井本、木下ら⁶⁷⁾は遷移状態で反応する置換スチレンの 2-位炭素におよぼす X および Y 置換基の極性効果が等しいと仮定して、図5およびの6プロットを重ねてその反応性の差より共鳴置換基定数 (R) を算出している。さらに m -置換スチレン相互間の共重合結果⁶⁹⁾との比較より、遷移状態では C₁-C₂ の距離が C₂-C₃ より大であるため Y の極性寄与が X のそれより大きい (ρ にして 0.3) 結果を得ている。これにもとづいて R 値の修正も行なわれている。

フェニル基上の置換基が反応する二重結合と共役している他のモノマーとして p -置換フェニルビニルケトンがあり、この場合にもモノマーの反応性は式〔15〕で適用されることが報告されている⁷²⁾。直接共役していない置換フェニルビニルスルフィド⁷³⁾、フェニルチオールメ

タクリレート⁷⁴⁾および安息香酸ビニル⁷⁵⁾の反応性は通常の Hammett 式〔10〕で成立する。ただしポリスチリラジカルに対する置換フェニルメタクリレートの反応では式〔15〕で $\rho=0.21$, $\gamma=1.0$ で成立する⁷⁶⁾。

5. モノマーの反応性への式〔15〕の拡張の試み

式〔10〕の Hammett の置換基定数は置換安息香酸の解離定数から求められており、式〔15〕でもそれを採用している。したがって置換基がフェニル基を通して反応点に効果が伝達されるので、ビニルモノマーのようにフェニル基を介せずに置換基が結合したものの反応性に対しては式〔15〕をそのまま用いることはできない。このような場合の取り扱いを考えてみる⁷⁷⁾。

いま、ポリスチリラジカルが核置換トルエンから側鎖メチル基の水素引き抜き反応に対して式〔15〕を適用すると、実験的に式〔25〕が成立する⁷⁸⁾。

つぎに、同じラジカルが側鎖置換トルエンからの水素引き抜き反応を考える。

側鎖置換基 (Y) は反応位置に直接結合しているため、反応性におよぼす Y の効果は核置換基 (X) のそれと異なるはずである。Y の極性効果はベンゼン核の伝達係数 (0.303) を考慮して X の σ 値を用いることができる。もちろん無置換トルエンの反応を基準に用いるために、両置換体で反応に関与する水素原子の補正が必要である。このようにして側鎖置換トルエンの反応性は式〔26〕で示される。

$$\log (k'/k_0') = 0.3(3.3\sigma) + 0.6E_{R'} \dots\dots\dots [26]$$

ここで、 $E_{R'}$ は側鎖置換基の共鳴置換基定数である。もし $E_{R'}$ が E_R とかりに等しければ両置換トルエンの反応性は σ で表わされることが期待される。実験で得られたプロットを図7に示す⁷⁷⁾。

図7から明らかに側鎖置換トルエンの反応に対しては直線関係は成立せず、上向きの曲線となる。同様な結果はポリメタクリル酸メチルおよび t -ブトキシラジカルの反応についても認められた。したがって側鎖置換基に対しては核置換基よりも大きい別の共鳴置換基効果を考慮する必要があることがわかる。このことは両反応で生成す

図7 ポリスチリルラジカルに対する核置換トルエン (A) および側鎖置換トルエン (B) の連鎖移動反応に式 [25], [26] の適用

るラジカルの構造を比較しても明らかであり, また II. 2 でのべた α -置換アクリル酸エステルおよびアクリロニトリルの Q 値が大きくなることから理解される (表 1

表 10 側鎖置換基定数 (E_R')*

側鎖置換基 (Y)	E_R'
OH	1.60
OC ₆ H ₅	1.40
OCH ₃	1.15
CH ₃	0.50
C ₆ H ₅	0.65
H	0
Cl	0.65
Br	0.75
CN	1.45
CH ₂ C ₆ H ₅	0.20

* ポリスチリルおよびポリメタクリル酸メチルラジカルの側鎖置換トルエンへの連鎖移動反応から求めた値の平均値

図8 ポリメタクリル酸メチルラジカルのモノ置換およびジ置換モノマーの反応性に式 [27] の適用, 番号は次の置換基をもつモノマーを示す

1. X=H, Y=p-CH₃OC₆H₄, 2. X=H, Y=p-CH₃C₆H₄, 3. X=H, Y=m-CH₃C₆H₄, 4. X=H, Y=C₆H₅, 5. X=H, Y=p-BrC₆H₄, 6. X=H, Y=p-ClC₆H₄, 7. X=H, Y=m-ClC₆H₄, 8. X=H, Y=m-BrC₆H₄, 9. X=H, Y=p-CNOC₆H₄, 10. X=H, Y=Cl, 11. X=CH₃, Y=COOCH₃, 12. X=H, Y=OCOCH₃, 13. X=COOCH₃, Y=C₆H₅, 14. X=H, Y=COOCH₃, 15. X=Cl, Y=Cl, 16. X=CH₃, Y=CN, 17. X=Cl, Y=COOCH₃, 18. X=Br, Y=COOCH₃, 19. X=H, Y=CN, 20. X=OCOCH₃, Y=COOC₂H₅, 21. X=CN, Y=COOCH₃.

参照)。そこで Y の E_R' を求めるために図7の核置換トルエンについての直線から側鎖置換トルエンについての値の差をとると表10のごとく得られる。 E_R' は E_R よりも約10倍大きいことがわかる。

このようにして、ビニルモノマーの反応性におよぼす置換基の効果は式〔27〕で表わされる。

$$\log(k/k_0) = \rho' (3.3\sigma) + r'E_R' \dots\dots\dots [27]$$

いま文献で報告されているメタクリル酸メチル (M_1) と種々のモノマーの共重合パラメータからポリメタクリル酸メチルラジカルに対するモノマーの相対反応性 ($1/r_1$) をプロットすると図8が得られる。図から共鳴効果を考慮しない場合 (白丸) には一定の関係はみられないが、 σ と同様に E_R' に加成性があるとして式〔27〕を用いた場合 (黒丸) には $\rho' = -0.28$, $r' = 0.8$ として比較的良好的な直線関係の成立することがわかる。ただしプロットに当っては核置換スチレン誘導体については式〔15〕を用い、また E_R' が未知の置換モノマーでは近似的に $E_R' = 10 E_R$ と仮定して用いた。図8から得られた ρ 値が負であることはポリメタクリル酸メチルラジカルの親電子性が大きい事実と一致する。同様な結果は他のポリマーラジカルに対するモノマーの反応性に対しても認められた。

6. 1,1-置換モノマーの反応性 さきにのべたように α -置換アクリル酸エステルおよびアクリロニトリルの Q , e 値は式〔5〕~〔8〕で表わされる。表1に示した共重合データからポリスチリルラジカルに対するこれら α -置換モノマーの相対反応性を式〔10〕にしたがって α -置換基の σ でプロットすると直線関係は得られず、共鳴置換基定数 ($4 \log Q$) (表2) を含む式〔28〕でプロットすると直線関係 ($\rho = 0.83$, $A = 1$) の得られることが見出された。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma + A 4 \log Q \dots\dots\dots [28]$$

ここで A は反応定数である。関連モノマーについての結果を表11にまとめる。

表11 1,1-置換モノマーの反応性に対する式〔28〕の適用

攻撃ラジカル	反応するモノマー	ρ	A	文献
ポリスチリル	α -置換アクリル酸エステル	0.83	1.0	25
"	α -置換アクリロニトリル	0.83	1.0	25
"	α -置換クロトン酸エステル	0.83	1.0	79
ポリアクリロニトリル	α -置換アクリル酸エステル	-2.5	1.7	79
"	α -置換クロトン酸エステル	-2.5	1.7	79

7. Taft 式〔14〕による極性および立体効果の評価

これまで反応位置が直接あるいはフェニル基を通して置換基と共役しているようなモノマーの反応性が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

べてきた。置換基が反応位置と共役していないようなモノマーでは共鳴効果は無視でき、極性効果のみで反応性と関係づけることができる。この場合、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、その効果 (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が重要となる。このような一連のモノマーの置換基効果は Taft 式〔14〕で取り扱われる⁶³⁾。

i. エステルモノマー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) とエステルアルキル基の構造の関係は Burnett ら⁸⁰⁾ によって研究され、 n -ブチル基まで嵩高さが増しても k_p は変化しないことが示されてきた。横田ら⁴⁴⁾ は10種のメタクリル酸アルキルについて k_p を測定し、 $\log k_p$ をアルキル基の 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の成立することを見出している (図3参照)。

Taft の式〔14〕を用いてメタクリル酸アルキルのラジカル反応性の解析は、津、伊藤^{81,82)} らによって試みられ、ポリスチリルラジカルの攻撃に対して $\rho^* = 0.33$, $\delta = 0$ として良好な直線関係が成立した (図9)。このことは

図9 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

メタクリル酸アルキルのラジカルに対する反応性はエステルアルキル基の極性効果に支配され、その立体効果に関係しないことを示している。同様な結果は攻撃ラジカル⁴⁴⁾としてポリメタクリル酸メチルラジカルおよびポリメタクリル酸- β -クロルエチルラジカル⁸²⁾を用いた場合にも観察された。得られた ρ^* 値を表12にまとめるが、 ρ^* はいずれも小さく攻撃ラジカルの極性に関係して変化する。

表 12 エステルモノマーの反応性に Taft 式 [14] の適用

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	81, 82
ポリメタクリル酸メチル	"	0.20	0	44
ポリメタクリル酸- β -クロロエチル	"	0.13	0	82
ポリメタクリル酸アルキル	メタクリル酸メチル	0.48	0	44
ポ リ ス チ リ ル	アクリル酸アルキル	0.56	0	84
"	チオールアクリル酸アルキル	0.28	0	85
"	α -アルキルアクリル酸メチル	0	0.6	86
"	α -置換アクリル酸メチル	0.8	0.6	87
ポ リ 塩 化 ビ ニ ル	脂 肪 酸 ビ ニ ル	0.094	0	88
ポ リ ス チ リ ル	ケ イ 皮 酸 ビ ニ ル	0.13	0	29
"	アトラネ酸アルキル	0	0	29
"	アルキルビニルスルフィド	~ 0	0	41 b

メタクリル酸アルキル中のアルキル基は反応する二重結合と離れており、分子模型からもその立体効果の作用しないことは明らかである。スチレンとの共重合データから求めたメタクリル酸アルキルの Q, e 値はアルキル基の σ^* と右上りの直線で示される。このことから電子供与性のアルキル基が導入されることによって、メタクリル酸エステルのカルボニル基の分極は増大し、反応する二重結合との共役が低下するために反応性が低下すると考えられる⁸²⁾。このことは紫外吸収スペクトルからも支持される⁸³⁾。

横田ら⁴⁴⁾はメタクリル酸メチルに対するポリメタクリル酸アルキルラジカルの反応性におよぼすアルキル基の効果について研究している。

この場合、反応性を式 [27] にしたがってラジカル側のアルキル基の σ^* でプロットすると、 $\rho^*=0.48$ で直線で表わされる。これに対してポリメタクリル酸メチルラジカルに対するメタクリル酸アルキルのプロットでは、 $\rho^*=0.2$ の直線関係が成立している。これら反応の遷移状態は、

で表わされ、得られた ρ^* 値からラジカル側のアルキル基の極性効果がモノマー側よりも約 2.5 倍大きく働いていることがわかる。

その他ポリマーラジカルに対するアクリル酸アルキル⁸⁴⁾、チオールアクリル酸アルキル⁸⁵⁾、ケイ皮酸アルキル²⁹⁾、脂肪酸ビニル⁸⁸⁾の反応性に対しても式

[14] の適用から、アルキル基の極性効果のみが重要であることが認められた (表 12 参照)。

ii. α -アルキル置換アクリル酸メチルの反応性におよぼす α -アルキル基の効果 鶴田、近西⁸⁶⁾は種々の α -アルキルアクリル酸メチルとスチレンのラジカル共重合より、これらモノマーの相対反応性を式 [14] でプロットしたところ、 $\rho^*=0$, $\delta=0.6$ で直線関係の成立することを見出した。この結果から、反応性は α -アルキル基の極性効果に関係せず、

立体効果に依存していることがわかる。この場合の α -アルキル基はエステルアルキル基と異なって反応する二重結合と直接結合しており、共鳴ならびに極性効果が小さいアルキル基の置換ではその立体効果が反応性を支配すると考えられる。

Cameron ら⁸⁷⁾は上記の結果に極性効果の大きい α -置換基 (たとえば Cl あるいは Br) のデータを加味して式 [14] の再プロットを行ない、 $\rho^*=0.8$, $\delta=0.6$ で良好な直線関係の成立することを報告している。しかし、プロットをみるとフェニル基はいまだこの直線から偏異しており、このような場合には共鳴効果の補正も必要であろう。

iii. α および β -アルキルスチレンの反応性におよぼすアルキル基の効果 安福³²⁾らはアクリロニトリルと種々の α - および β -アルキルスチレンのラジカル共重合を行ない、相対反応性を比較した。その結果を表 13 にしめす。これから α -アルキルスチレンの方が相当する β -アルキルスチレンよりも約 10~20 倍高反応性であり、 α - に比して β -アルキル基の立体効果の大きいことがわかる。また、 β -アルキルスチレンでは *trans* 体の方が 3~5 倍高反応性であることがわかる。

表 13 ポリアクリロニトリルラジカルに対する α - および β -置換アルキルスチレン (RSt) の反応性³¹⁾

R	α -RSt	<i>trans</i> - β -RSt	<i>cis</i> - β -RSt	α -RSt/ <i>trans</i> - β -RSt
H	~ 33	~ 33	—	1
CH ₃	33	1.75	0.62	19
C ₂ H ₅	13	1.02	0.39	13
<i>n</i> -C ₃ H ₇	14	0.96	0.33	15
<i>n</i> -C ₄ H ₉	13	0.92	0.18	14
<i>i</i> -C ₃ H ₇	5.6	0.30	0.06	19
<i>s</i> -C ₄ H ₉	3.3	0.16	0.04	21
<i>t</i> -C ₄ H ₉	0.5	0.05	—	10

α -, *cis*- β および *trans*- β -アルキルスチレンの相対反応性を式 [14] のアルキル基の E_s 値でプロットするとかなり良好な直線関係が成立し、立体効果が支配因子となっていることがわかる。さらに反応点のとなりのメチレン基の超共役効果を分離するためにアルキル基 (R) の代りに $R'CH_2$ の R' の E_s 値を用いて [14] 式のプロットを行なうと、より良好な直線関係の成立することが見出された。この結果を図 10 にしめす。いずれのアルキルスチレンについても勾配 (δ) が同じであることは興味深い。

図 10 ポリアクリロニトリラジカルに対する α -(A), *cis*- β (B) および *trans*- β -アルキルスチレン (C) の反応性

1. CH_3 , 2. C_2H_5 , 3. *n*- C_3H_7 , 4. *n*- C_4H_9 , 5. *i*- C_3H_7 , 6. *s*- C_4H_9 , 7. *t*- C_4H_9 .

IV. お わ り に

本稿では、ラジカル共重合データにもとづいてモノマーの構造と一般反応性の関係を Q, e 論および置換基効果の観点よりのべた。このほかに、生成ポリマーの構造分析からモノマーの頭頭および頭尾付加やシンジオおよびアイソ付加反応性の解析も進められている。また開始剤の分解などで生じた低分子ラジカルとモノマーの反応速度も、低分子ラジカルの付加反応と併行して研究されている。このような場合には炭素以外の原子またはラジカルの反応性も含まれ、系統的な研究は比較的少ないけれども興味ある結果もみうけられる。適当な機会にまとめてみたいと思う。(昭和 45 年 10 月 5 日受理)

文 献

- 1) T. Alfrey, Jr., C.C. Price, *J. Polymer Sci.* **2** 11, 101 (1947)
- 2) C.C. Price, *Discussion of Faraday Soc.* **2** 304 (1947)
- 3) T. Alfrey, J.J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization" Interscience (1951)
- 4) L.P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 96 (1937)
- 5) L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry" McGraw-Hill (1940)
- 6) H.H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53** 191 (1953)
- 7) 湯川, 都野, "有機反応機構の進歩 I" 槇書店 (1958) p. 1
- 8) 井本, "有機反応の理論 I" 共立 (1960)
- 9) 大津, 工化 **64** 432 (1961)
- 10) 鶴田, "高分子合成反応" 日刊工業新聞 (1959)
- 11) 鶴田, "Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization" (鶴田, O'Driscoll 編) Dekker (1969), p. 27
- 12) K.F. O'Driscoll, T. Yonezawa, *Rev. Macromol. Chem.* **1** 1 (1966)
- 13) 鶴田, 化学と工業 **22** 1447 (1969)
- 14) L.J. Young, "Polymer Handbook" ed. by J. Brandrup and E.H. Immergut, Interscience (1968) p. II-341
- 15) N. Kawabata, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* **51** 71 (1962)
- 16) R.D. Burkhart, N.L. Zutty, *Makromol. Chem.* **67** 219 (1963)
- 17) 大津, 高分子生成反応 (池田ら編) 地人書館 (1968) p. 216
- 18) T. Ito, T. Otsu, M. Imoto, *J. Polymer Sci.* **B4** 81 (1966)
- 19) 大津, 津田, 福水, 井上, 日化 **89** 892 (1968)
- 20) A. Shimizu, T. Otsu, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** 1535 (1965)
- 21) T. Otsu, A. Shimizu, M. Imoto, *J. Polymer Sci.* **A3** 615 (1965)
- 22) H. Gilbert et al., *J. Am. Chem. Soc.* **78** 1669 (1956)
- 23) J.B. Kinsinger et al., *J. Appl. Polymer Sci.* **9** 429 (1967)
- 24) T. Otsu, B. Yamada, *Makromol. Chem.* **110** 297 (1967)
- 25) B. Yamada, T. Otsu, *J. Macromol. Sci.* **A3** 1551 (1969)
- 26) T. Otsu, B. Yamada, H. Yoneno, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 3207 (1969)
- 27) M. Kreisel, U. Grabatski, D.H. Kohn, *J. Polymer Sci.* **A2** 105 (1964)
- 28) 太田, 小林, 小川, 工化 **71** 1542 (1968)
- 29) 大津, 山田, 野崎, 工化 **70** 1941 (1967)
- 30) C.C. Unruh, J.M. Laakso, *J. Polymer Sci.* **33** 87 (1958)
- 31) 野桜, 第 4 回高分子化学の基礎と問題点に関する

- 講座テキスト (1968) p. 15
- 32) K. Yasufuku, S. Hirose, S. Nozakura, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 2139 (1967)
- 33) 山田, 板橋, 大津, *Makromol. Chem.* 投稿中。
- 34) J. Furukawa, T. Tsuruta, *J. Polymer Sci.* **36** 275 (1959)
- 35) Kh. S. Bagdaryan 著, 井本・二見訳 “ラジカル重合の理論” 朝倉 (1964) p. 196
- 36) たとえば, T. Otsu, M. Taniyama, M. Imoto, *Memoirs of Faculty of Eng., Osaka City Univ.* **10** 165 (1968)
- 37) C.C. Price et al., *J. Polymer Sci.* **1** 83 (1946); **2** 1015 (1947); **3** 772 (1948)
- 38) C. Walling, D. Seymour, K.B. Wolfstirn, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1544 (1948)
- 39) 山下雄也, 小久保孝, 有合化 **27** 524 (1969)
- 40a) S. Iwatsuki, Y. Yamashita et al., *Makromol. Chem.* **89** 205 (1965); **102** 232 (1967); **104** 263 (1967); 工化 **67** 1470 (1964); **68** 1138, 1963, 1967 (1965); **69** 145 (1966); *J. Polymer Sci. A-1* **5** 1753 (1967)
- 40b) T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Macromolecules* **1** 482 (1968)
- 41a) T. Otsu, H. Inoue, *Makromol. Chem.* **128** 31 (1969)
- 41b) T. Otsu, H. Inoue, *J. Macromol. Sci. A* **4** 35 (1970)
- 42) T. Otsu, B. Yamada, S. Kusayama, 未発表
- 43) M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, *Makromol. Chem.* **86** 217 (1965)
- 44) K. Yokota, M. Kani, Y. Ishii, *J. Polymer Sci. A-1* **6** 1325 (1968)
- 45) M. Imoto, T. Otsu, Y. Harada, *Makromol. Chem.* **65** 180 (1963)
- 46) 大津, 山田, 工化 **72** 359 (1969)
- 47) 井本, 大津, 村田, 工化 **66** 1900 (1963)
- 48) B. Yamada, Y. Kusuki, T. Otsu, *Makromol. Chem.* **137** 29 (1970)
- 49) 山田, 楠木, 大津, 工化 **72** 364 (1969)
- 50) S. Tazuke, N. Sato, S. Okamura, *J. Polymer Sci. A-1* **4** 2461 (1966)
- 51) T. Otsu, Y. Kinoshita, A. Nakamachi, *Makromol. Chem.* **115** 275 (1968)
- 52) G.E. Serniuch, R.M. Thomas, *USP* 3, 183, 217 (1965); *BP* 946, 052 (1964)
- 53) M. Imoto, T. Otsu, B. Yamada, A. Shimizu, *Makromol. Chem.* **82** 277 (1965)
- 54) S. Yabumoto, K. Ishii, K. Arita, *J. Polymer Sci. A-1* **7** 1577 (1969)
- 55) 池上, 平井, 第17回高分子討論会, 22A08 (1968)
- 56) M. Hirooka, H. Yabuuchi, J. Iseki, Y. Nakai, *J. Polymer Sci. A-1* **6** 1381 (1968)
- 57) 古川, 化学 **25** 41, 133 (1970)
- 58) 大津, 山本, 有合化 **23** 643 (1965)
- 59) H.C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1913 (1957); *J. Org. Chem.* **22** 485 (1957)
- 60) G.A. Russell, *J. Org. Chem.* **23** 1407 (1958)
- 61) Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32** 960, 965, 971 (1959)
- 62) C. Walling, E.R. Briggs, K.B. Wolfstirn, F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1537 (1948)
- 63) R. W. Taft, Jr., “*Steric Effect in Organic Chemistry*” ed. by M.S. Newman, Wiley (1956) p. 556
- 64) T. Yamamoto, T. Otsu, *Chem. & Ind.* **1967** 787
- 65) C.H. Bamford, A.D. Jenkins, R. Johnston, *Trans. Faraday Soc.* **55** 418 (1959); **59** 530 (1963)
- 66) T. Migita, N. Morikawa, O. Simamura, *Bull. Soc. Chem. Japan* **36** 980, 985, 992 (1963)
- 67) M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, *Makromol. Chem.* **94** 238 (1966)
- 68) 大津, 工化 **70** 1854 (1968)
- 69) 西垣, 木下, 井本, 工化 **70** 1938 (1967)
- 70) 西垣, 大阪市大学位論文 (1969)
- 71) T. Yamamoto, T. Otsu, *J. Polymer Sci. A-1* **7** 1279 (1969)
- 72) 高田善之ほか, 日化年会
- 73) K. Tsuda, S. Kobayashi, T. Otsu, *J. Polymer. Sci. A-1* **b** 41 (1969)
- 74) T. Otsu, T. Ito, Y. Fujii, 未発表
- 75) 入江, 木下, 井本, 工化 **69** 980 (1966)
- 76) T. Otsu, T. Ito, Y. Fujii, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 2257 (1966)
- 77) T. Otsu, T. Yamamoto, M. Hasegawa, 未発表
- 78) T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 642 (1967)
- 79) 山田, 板橋, 大津, 未発表
- 80) G.M. Burnett, N. Grassie, *Trans. Faraday Soc.* **55** 1042 (1959)
- 81) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polymer Sci. B* **3** 113 (1965)
- 82) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polymer Sci. C* (16) 2121 (1967)
- 83) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polymer Sci. A-1* **4** 733 (1966)
- 84) T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 2259 (1966)
- 85) T. Otsu, K. Tsuda, T. Fukumizu, *Makromol. Chem.* **119** 140 (1968)
- 86) K. Chikanishi, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **73** 231 (1964); **81** 211 (1965)
- 87) G.G. Cameron, G.D. Kerr, *European Polymer J.* **3** 1 (1967)
- 88) K. Hayashi, T. Otsu, *Makromol. Chem.* **127** 54 (1969)