

ラジカル重合における置換基効果 ——メタ置換スチレンとパラ置換スチレンの共重合^{*1}——

(昭和 42 年 7 月 31 日 受理)

西垣 昌彦・木下 雅悦・井本 稔^{*2}

メタクロルスチレンおよびメタブロムスチレンを数種のパラ置換スチレンと共重合せしめ、その r_1 , r_2 値から一定のポリメタ置換スチリルラジカルに対するパラ置換スチレンモノマーの相対反応性を求めた。これらの相対反応性をパラ置換スチレンモノマーの置換基の σ 値に対して目盛ると両上がりの曲線となり、著者がさきに明らかにした一定のポリパラ置換スチリルラジカルに対する種々のパラ置換スチレンモノマーの相対反応性を σ 値に対して目盛ると両上がりの曲線になるという結果に一致した。これはポリスチリルラジカルのメタ位に置換基がある場合にも式 $\log k_{XY}/k_{XH} = \rho\sigma + R$ が適用できることを示すものである。さらに一定のパラ置換スチレンモノマーに対する種々のポリパラ置換スチリルラジカルの相対反応性を σ 値に対して目盛ると直線になるという結果を用いて上式の ρ 値を ρ - σ の関係図から求めて R 値を得た。ここで得られた R 値は攻撃ラジカルがパラ位に置換基を持つ場合の R 値と一致した。

1 緒 論

ラジカル重合においてモノマーの構造がその重合性とどのような関係にあるかは非常に興味ある問題で Q, e の方法をはじめこれらの関係づけのために数多くの研究がなされてきた。著者らは構造と反応性の問題を系統的に調べるために、まずパラ置換スチレン類の単独重合¹⁾ およびそれらの相互共重合を行ない²⁾、攻撃ラジカル側のパラ位の置換基は重合反応に際して極性効果は示すが共鳴効果を示さず、一方、モノマー側の置換基は極性および共鳴の両効果を示すことを明らかにした。ついでパラ置換安息香酸ビニル類³⁾ およびパラ置換フェニルビニルエーテル類⁴⁾ の共重合を行なってビニル基がエステル結合、あるいはエーテル結合でベンゼン核から隔てられていると、弱い極性効果のみで共鳴効果はまったく観測できないことを示した。そしてこれらの場合に共重合の相対反応性は $\log k_{XY}/k_{HH} = \rho\sigma + R$ という式で表わすことができ、モノマー側の置換基が一定でラジカル側の置換基が変化した場合、およびビニル基とベンゼン核が共鳴し得ない場合には、 $R=0$ になることを示した。今回はこの考えをさらに拡張してベンゼン核がビニル基と共鳴できる位置にあっても、置換基がメタ位やオルト位にある場合にどうなるかを明らかにする研究の一環として、まず一定のポリメタ置換スチリルラジカルに対する種々のパラ置換スチレンの相対反応性が上式を満足するかどうか、その場合ラジカル側の置換基の σ 値と反応の ρ 値とどのような関係にあるか、また同様に R 値を評価することができるかどうかを知るためにメタクロルスチレン、メタブロムスチレンを合成し、これらと数種のパラ置換スチレン (p -CH₃O, p -CH₃, p -H, p -CN) との共重合を行なった。以前より Price らの Q, e の方法や、

Bamford の α, β 値を用いる反応性の表示法は非常に異なった構造を持つモノマー間の共重合にも適用でき、一方また Hammett の式とも関連づけられることが示されてきたが、ここに得られた式 ($\log k_{XY}/k_{HH} = \rho\sigma + R$) を用いることにより、より具体的にこれらの関連性を示すことができる。たとえばスチレン類の共重合の場合 $R = 1.7 \log Q$ という関係式で Q, e の式と結びつけることができる。

2 実験方法

2.1 モノマー合成

メタクロルスチレンはメタジクロルベンゼンを THF 中でグリニャール試薬とし、これにアセトアルデヒドの THF 溶液を加えて後加水分解してメタクロルフェニルメチルカルビノールとし、これを常法に従って硫酸水素カリウム上 240°C で脱水して合成した。メタブロムスチレンはアセトフェノンの塩化アルミニウムとのコンプレックスを臭素と反応せしめて、メタブロムアセトフェノンとし、これを常法に従ってメアワインボンドルフ還元および硫酸水素カリウム上での脱水を経て合成した。種々のパラ置換スチレン類は前報¹⁾のごとく文献⁵⁾に従って合成した。

2.2 共重合操作

共重合はすべて封管中、真空下に 30.0±0.05°C の恒温槽中、光を遮断して振りまぜながら行なった。開始剤はアゾビスイソブチロニトリルでパラシアノスチレンを相手モノマーとする場合は、生成共重合体を溶解させるためにジメチルアセトアミドを加えた。重合率は 10% 以下になるよう調節した。

2.3 共重合体の分析

各共重合体は塩素あるいは臭素を含むので、すべてフラスコ燃焼法によるハロゲン分析で組成を決定した。同一試料について 3 回分析してこれを平均した。また滴定液の標定にはポリメタクロルスチレン、あるいはポリメタブロムスチレンを標準試料として用いた。

3 実験結果と考察

3.1 共重合速度

各モノマーを 1:1 に混合した場合の共重合速度を図 1 に示

5) 例えば, C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1537 (1948).

*1 本報を「ビニル重合 (第 187 報)」とする。

*2 Masahiko NISHIGAKI, Masayoshi KINOSHITA, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部応用化学科: 大阪市住吉区杉本町。

1) 木下雅悦, 西垣昌彦, 井本 稔, 工化, 68, 2454(1965); M. Kinoshita, M. Nishigaki, M. Imoto, *Makromol. Chem.*, 86, 217 (1965).

2) M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, *Makromol. Chem.*, 94, 238 (1966).

3) 入江 剛, 木下雅悦, 井本 稔, 工化, 69, 980 (1966).

4) 松本文徳, 木下雅悦, 井本 稔, 日本化学会第 20 年会講演。

す。比較のために同図上に示したパラ置換スチレンの相互共重合の場合と同様、共重合速度は σ 値に関して両上りの曲線となり、後述するごとくこの曲線の形は単量体反応性比から求めた相対反応性とよく似ている。モノマーの極性の差が大きい程、また共鳴効果の大きい置換基を持つもの程共重合速度が大になる。他の組成比の場合も同様の傾向を示している。

3.2 単量体反応性比

メタクロルスチレンと、パラ置換スチレン類の共重合の Fineman-Ross 図を図2に、またメタブロマスチレンの場合の結果を図3に示す。これらより得られた単量体反応性比 r_1, r_2 をパラ置換スチレンの場合の r_1, r_2 ²⁾ とともに表1にまとめる。表中各組の右上の数値が r_1 、左下の数値が r_2 である。メタ置換スチレンの $r_1 = k_{XX}/k_{XY}$ から k_{XH} を基準として一定のポリメタ置換ス

表1 核置換スチレン類の単量体反応性比

(右上の数値が r_1 、左下の数値が r_2)

		M ₁						
		p-CH ₃ O	p-H	p-Cl	m-Cl	p-Br	m-Br	p-CN
M ₂	p-CH ₃ O	1.0	1.0	0.70	1.9	1.1	1.4	0.85
	p-CH ₃	1.0	0.85	0.48	0.20	0.43	0.25	0.093
	p-H	1.0	1.0	1.1	0.20	1.1	1.6	1.2
	p-Cl	0.70	0.48	0.66	0.20	0.60	0.35	0.19
	p-Br	1.1	0.43	1.0	2.3	1.0	1.6	1.4
	p-CN	0.85	0.093	0.19	0.60	1.0	0.56	1.0

チリラジカルに対する種々のパラ置換スチレンモノマーの相対反応性 $\log(k_{XY}/k_{XH})$ を計算して σ 値に対して目盛ると図4, 5のような曲線になる。比較のためにポリパラ置換スチリルラジカルに対する種々のパラ置換スチレンモノマーの相対反応性を同図上に示す。これらを比較すると、明らかに被攻撃モノマーがパラ位に置換基を持つ場合には、基準となる攻撃ラジカルがメタ位に置換基を持っていたり、パラ位に置換基を持っていたり、相対反応性が同じ傾向で変化することがわかる。これはかかる反応に、Hammett 則を適用できると考えれば当然のことであるが、同じような傾向で両上りの曲線になることは、基準となる攻撃ラジカ

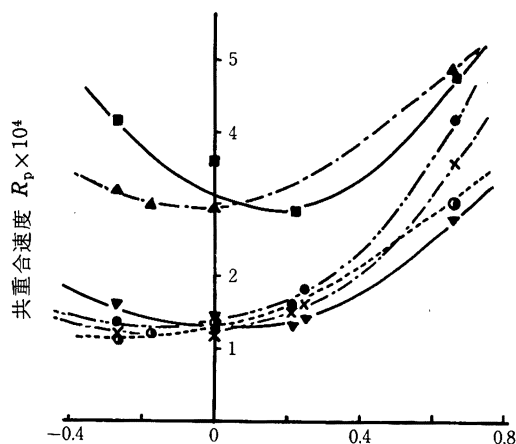


図1 パラ置換スチレン類およびメタ置換スチレン類の共重合速度

(R_p の単位は、—▲—: m -Br, —●—: m -Cl の場合 mol/hr·6 ml, 他は mol/hr·4 ml)
攻撃ラジカル側置換基 —▲—: m -Br, —●—: m -Cl, —■—: p -CN, —●—: p -CH₃O, —x—: p -H, —▼—: p -Cl,

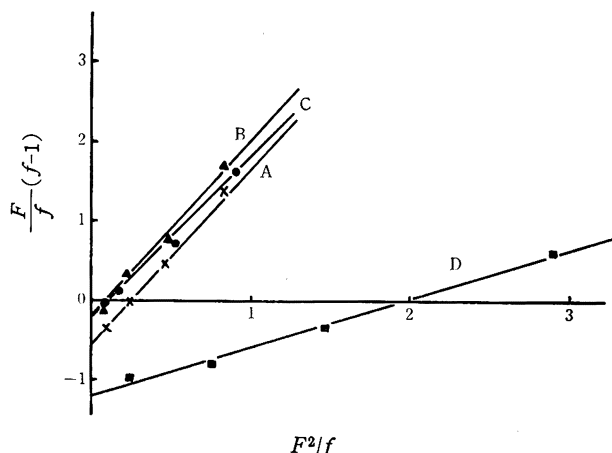


図2 メタクロルスチレンと数種のパラ置換スチレンとの共重合の Fineman-Ross 図

M₁ M₂ M₁ M₂
A. m -Cl p -CH₃O C. m -Cl p -H
B. m -Cl p -CH₃ D. m -Cl p -CN

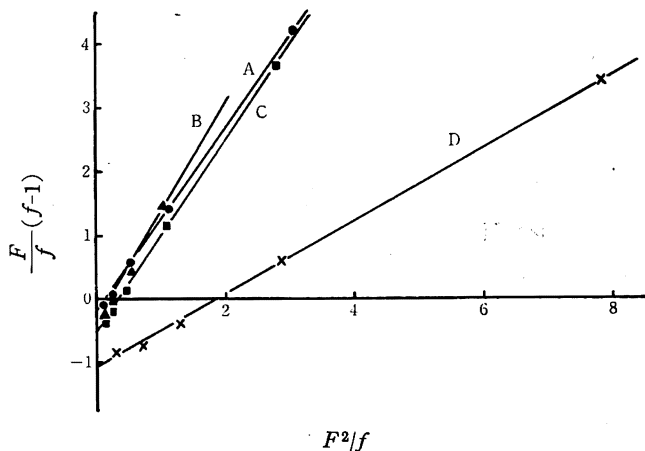
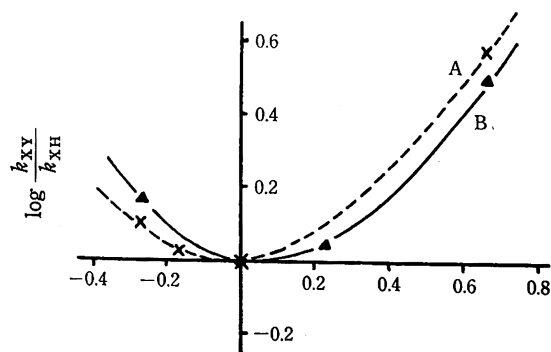


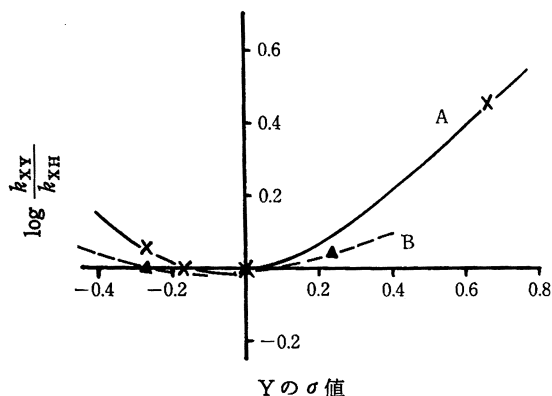
図3 メタブロマスチレンと数種のパラ置換スチレンとの共重合の Fineman-Ross 図

M₁ M₂ M₁ M₂
A. m -Br p -CH₃O C. m -Br p -H
B. m -Br p -CH₃ D. m -Br p -CN



モノマー側の置換基Yの σ 値

図4 モノマーの相対反応性と σ 値の関係 (I)
ポリメタクロルスチリルラジカル ($X=m$ -Cl) に対する数種のパラ置換スチレンモノマーの反応性
(Xはラジカル側の置換基, Yはモノマー側の置換基を表す)
A ---x---: $X=m$ -Cl B —▲—: $X=p$ -Cl

図5 モノマーの相対反応性と σ 値の関係 (II)

ポリメタブロマチリルラジカル ($X=m\text{-Br}$) に対する数種のパラ置換スチレンモノマーの反応性

A —x—: $X=m\text{-Br}$ B ---▲---: $X=p\text{-Br}$

ルがメタ位に置換基を持つ場合にも式 $\log(k_{XY}/k_{XH}) = \rho\sigma + R$ の成立することおよび R がモノマー側の置換基の共鳴効果に関連していることを示すものである。

3.3 ρ と σ の関係

著者らは以前にパラ置換安息香酸ビニル類の相互共重合を行ない、一定ラジカルに対する種々のパラ置換安息香酸ビニルモノマーの反応性³⁾を求め、これを置換基の σ 値に対して目盛ると直線となり、なんら余分の促進効果を示さないこと、すなわち $R=0$ となることを示した。この場合のラジカル側の置換基の σ 値と反応定数 ρ を表2 a)に示す。同様の直線関係は同じくビニル基に置換基の共鳴効果の伝達されないと考えられるパラ置換フェニルビニルエーテル類のラジカル共重合でも観測された⁴⁾。一方、パラ置換スチレン類の共重合でモノマー側の置換基(Y)を一定にしてラジカル側の置換基(X)を変化させた場合にも同様の直線関係が認められた。この場合の σ 値、 ρ 値を表2 b)に示す。なお大津ら⁵⁾によるとパラ置換フェニルビニルスルフィド類の共重合でも直線関係が観測されている。いま表2の値を用いて ρ と σ の関係を目盛ると図6のようになり、パラ置換安息香酸ビニルの場合多少ばらつくが、大体直線を引くことができ、パラ置換スチレンの場合 $\rho = -1.4\sigma$ という関係が得られる。攻撃ラジカルがメタ位に置換基を持つ場合にも同じ直線関係が適用できると仮定すると σ_m 値に対応する ρ 値を図上で推定することができる。

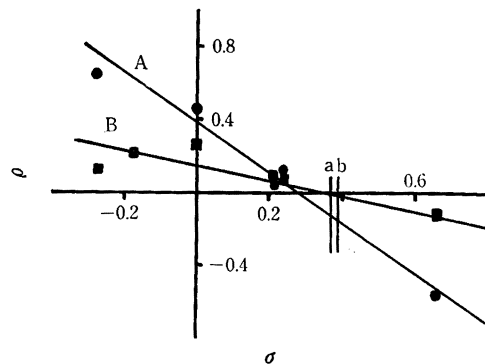
表2 置換基の σ 値と反応定数 ρ との関係

a) 核置換安息香酸ビニル

X (ラジカル側置換基)	Y (モノマー側置換基)	$\sigma(X)$	ρ
$p\text{-CH}_3\text{O}$	$p\text{-CH}_3\text{O}, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}$	-0.27	0.15
$p\text{-CH}_3$	"	-0.17	0.25
$p\text{-H}$	"	0	0.30
$p\text{-Cl}$	"	0.22	0.1
$p\text{-Br}$	"	0.23	0.1
$p\text{-CN}$	"	0.66	-0.1

b) 核置換スチレン

X (ラジカル側置換基)	Y (モノマー側置換基)	$\sigma(X)$	ρ
$p\text{-CH}_3\text{O}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}$	$p\text{-CH}_3\text{O}$	-0.27	0.67
"	$p\text{-H}$	0	0.49
"	$p\text{-Cl}$	0.22	0.05
"	$p\text{-Br}$	0.23	0.10
"	$p\text{-CN}$	0.66	-0.56

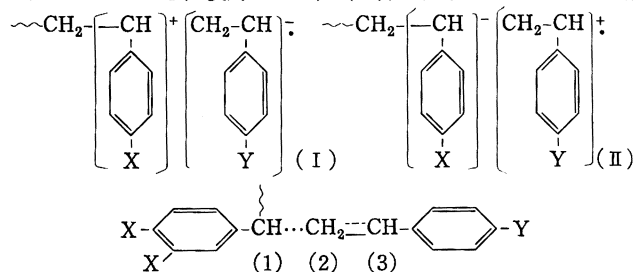
図6 ρ 値と σ 値の関係図

A: 置換スチレン類, B: パラ置換安息香酸ビニル, a: σ_{mCl} , b: σ_{mBr}

すなわち σ_{mCl} に対して $\rho_{mCl} = -0.12$, σ_{mBr} に対して $\rho_{mBr} = -0.14$ ($\sigma_{mCl} = 0.373$, $\sigma_{mBr} = 0.391$) となる。

3.4 R の評価

さきにパラ置換スチレン類の共重合を行なったとき、 Y を一定にして X を変化させた場合相対反応性は $\log(k_{XY}/k_{HY}) = \rho'\sigma$, 反対に X を一定にして Y を変化させた場合 $\log(k_{XY}/k_{XH}) = \rho\sigma + R$ で表わせることを経験的に示し、(I), (II)のような構造の遷



移状態への寄与を考えて上の結果の説明を試みた。そしてこの場合遷移状態で $C_{(1)}-C_{(2)}$ の距離と $C_{(2)}-C_{(3)}$ の距離が等しいと仮定し、すなわち X, Y の極性の効き方が同程度であると考えて $\rho = \rho'$ として、図上の差し引きで R 値を求めた。いまラジカルメタ位に置換基 X がある場合にも σ_m に対応する ρ_m を用いることにより X の極性の効き方をパラの場合と同様に取扱えるとする、パラ置換スチレンの場合と同様に R を推定することができる。表3の上段に X がパラ位にある場合の R 値をつぎに X がメタ位にある場合の R 値を示す。表3の結果より以上の取扱いが妥当なものであることがわかる。図7に R 値の求め方を示す。表

表3 R 値の評価

X	Y					
	$p\text{-CH}_3\text{O}$	$p\text{-CH}_3$	$p\text{-H}$	$p\text{-Cl}$	$p\text{-Br}$	$p\text{-CN}$
$p\text{-CH}_3\text{O}$	0.10	—	0	0.10	0.12	0.54
$p\text{-H}$	0.12	—	0	0.07	0.08	0.43
$p\text{-Cl}$	0.20	—	0	0.07	0.08	0.51
$p\text{-Br}$	0.04	—	0	0.02	0.03	—
$p\text{-CN}$	0.03	—	0.02	0.07	0.08	0.48
MMA	0.14	—	0	0.09	0.11	0.47
$m\text{-Cl}$	0.08	0.03	0.02	—	—	0.66
$m\text{-Br}$	0.06	0.02	0.03	—	—	0.56
R (平均)	0.10	0.03	0.0	0.07	0.08	0.52
E_R	0.11	0.03	0.00	0.08	0.08	0.21
τ_P	0.14	0.09	0.00	0.16	—	—
Q	1.36	1.10	1.00	1.03	1.04	1.86
$\log Q$	0.13	0.04	0.00	0.01	0.02	0.27
ρ^*1	+0.67	—	+0.49	+0.05	+0.10	-0.56
ρ_m^*2	—	—	—	-0.12	-0.14	—

*1 X, Y いづれかを所定の p -置換基に固定した場合の ρ 値

*2 X を $m\text{-Cl}, m\text{-Br}$ に固定し、 Y を種々の p -置換基にした場合の ρ 値で図6より求めたもの。

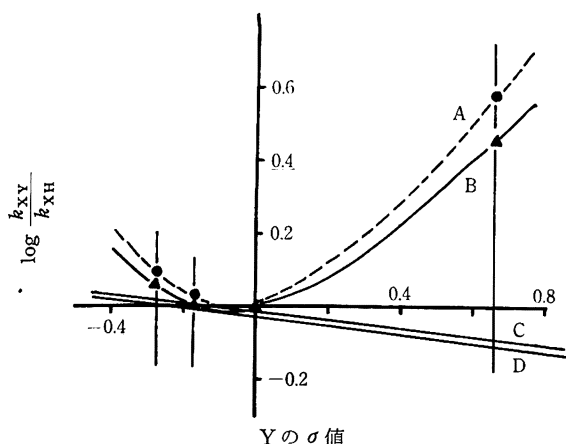


図7 ポリメタ置換スチリルラジカルとパラ置換スチレンモノマーの反応の場合のR値の評価

A: —●— X=m-Cl B: —▲— X=m-Br
C: ρ=-0.12 (m-Cl) D: ρ=-0.14 (m-Br)

中 E_R は大津・山本⁷⁾がラジカル連鎖移動反応について詳しく調べた式 $\log(k/k_0) = \rho\sigma + \tau E_R$ 中のもので、また τ_P は島村⁸⁾による式 $\log(k/k_0) = \rho\sigma + \tau_P$ によるものである。表3より R, E_R, τ_P が大体一致しており、またこれらが $\log Q$ とよく似た傾向を示していることがわかる。いま Q, e の式、 α, β の式および

- 7) 大津隆行, 山本忠弘, 有機合成化学協会誌, 23, 643(1965).
8) R. Ito, T. Migita, N. Morikawa, O. Shimamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 992 (1963); 島村 修, 工化, 69, 841 (1966).

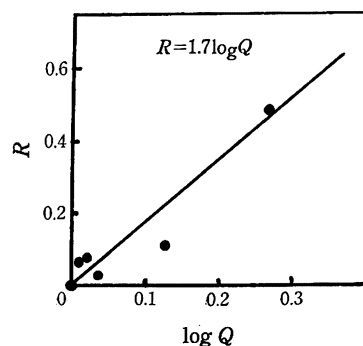


図8 R と $\log Q$ の関係

著者の式を次のように取扱うことによりそれぞれ $\log Q, \beta, R$ が同じような内容を持つものであることを示すことができる。すなわち

$$\log k_{12}/k_{11} = e_1(e_2 - e_1) + \log Q_2 - \log Q_1 \\ = e_1(e_2 - e_1) + \log Q$$

ここでスチレンの $\log Q_1 \equiv 0$

$$\log k_{12}/k_{11} = \alpha(\sigma_2 - \sigma_1) + \beta_2 - \beta_1 \\ = \alpha\sigma + \beta \quad (\alpha = -5.3\sigma)$$

$$\text{スチレン類で } \log k_{XY}/k_{HH} = \rho(\sigma_{XY} - \sigma_{HH}) + R_{XY} - R_{HH} \\ = \rho\sigma + R \quad (\rho = -1.4\sigma)$$

ここで $\sigma_{HH} \equiv 0, R_{XY} - R_{HH} = R$ 。図8に $\log Q$ と R の関係を示す。点の数が少ないが $R = 1.7 \log Q$ で表わすことができる。

ケイ皮酸アルキルおよびアトロパ酸アルキルのラジカル共重合性^{*1}

(昭和42年7月29日受理)

大津 隆行・山田 文一郎・野崎 通^{*2}

種々のアルキル基を有するケイ皮酸アルキルおよびアトロパ酸アルキル (M_2) を合成し、スチレン (M_1) とのラジカル共重合 (60°C) について研究した。これらモノマーはいずれも単独重合性をほとんどしめさず、スチレンとの共重合においても、仕込みモノマー中の濃度が増大すると重合速度は低下した。ケイ皮酸アルキルの場合に得られた共重合パラメータはアルキル基の種類によってわずかに変化し、 $r_1 = 1.43 \sim 2.03$, $r_2 = 0.08 \sim 0.20$, $Q_2 = 0.18 \sim 0.28$, $e_2 = 0.31 \sim 0.65$ であった。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 Taft の σ^* に対してプロットすると、 $\rho^* = 0.13$ と得られた。一方、アトロパ酸アルキルの場合の共重合パラメータとしては、 $r_1 = 0.03 \sim 0.09$, $r_2 = 0.19 \sim 0.45$, $Q_2 = 2.21 \sim 6.1$, $e_2 = 1.17 \sim 1.41$ と得られた。 r_1 と r_2 の積は0に近く、交互生長のおこりやすいことがわかった。また、ケイ皮酸アルキルに比して、 Q_2 値は著しく大きく、この差は β 置換基の立体効果にもとづくものと考えられた。

1 緒 言

前報においてメタクリル酸アルキル^{1,2)} およびアクリル酸アルキル³⁾ とスチレンのラジカル共重合を行ない、これらモノマーの

構造 (すなわちアルキル基の種類) と相対反応性の関係を Taft 式 (1) から考察した。

$$\log(1/r_1) = \rho^*\sigma^* + \delta E_s \quad (1)$$

ここで $1/r_1$ は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、 σ^* および E_s はアルキル基の極性および立体置換基定数、 ρ^* および δ は反応定数である。いずれの場合にも、 $\log(1/r_1)$ は σ^* と直線関係にあることが見出され (メタクリル酸アルキル^{1,2)} では、 $\rho^* = 0.33$, $\delta = 0$, アクリル酸アルキル³⁾ では、 $\rho^* = 0.56$, $\delta = 0$)、アルキル基の極性効果が重要であると結論した。

このようなアルキル基の効果をさらに他のモノマー系に拡張し

*1 本研究を「ビニル重合 (第190報)」とする。

*2 Takayuki OTSU, Bunichiro YAMADA, Toru NOZAKI
大阪市立大学工学部応用化学科：大阪市住吉区杉本町。

1) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polymer Sci.*, B 3, 113 (1965).

2) 大津, 伊藤, 井本, 工化, 69, 986 (1966).

3) T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 2257 (1966).