

アクリロニトリルと ω -置換 1-オレフィンのラジカル共重合——側鎖芳香環によるオレフィンモノマーの反応性増大——^{*1}

(昭和 41 年 11 月 29 日 受理)

麻生 忠二・国武 豊喜・渡辺 勝久^{*2}

アクリロニトリルと ω -置換 1-オレフィン類との共重合を AIBN 開始剤, 70°C で行ない, モノマー反応性比を求めた。 r_1 (アクリロニトリル) は相手モノマーによって 3~6 の範囲で変化し, r_2 (オレフィン) は実験誤差内で 0 であった。 r_1 の比較より, 分子内にベンゼン環を有するモノマーは, π -相互作用によりアクリロニトリルラジカルとの反応性が増大すると結論できる。核置換フェニルブテン類との共重合結果もこれを支持する。しかし, フェニルアルケン類において鎖長の影響が小さいことから, 攻撃ラジカルとベンゼン環の相互作用は比較的弱いと考えられる。また, 以上の結果がビニル化合物のラジカル重合に対して持つ意味を論じた。

1 緒 言

著者らは以前に, スチレンと無水マレイン酸との交互共重合において, 無水マレイン酸ラジカルは, スチレンモノマーのベンゼン環部分とまず相互作用をし, ついで二重結合に付加すると考えられることを指摘した¹⁾。その主な根拠となったのは, 4-フェニル-1-ブテンまたは 4-シクロヘキシル-1-ブテンと無水マレイン酸との共重合結果である。すなわち, 4-フェニル-1-ブテンは 70°C, 0.25 mol% の AIBN の存在下で無水マレイン酸と容易に共重合し, 分子量 2000 以上の共重合体を重合率 21% で与える。これに対し, 4-シクロヘキシル-1-ブテンは同様な条件下で, 無水マレイン酸との共重合体を微量与えるに過ぎない。このような共重合性の著しい差は, 2 個のメチレン基で隔てられているフェニル基のビニル基に及ぼす電子的な影響だけでは説明し難い。そこで著者らは, 4-フェニルブテンと無水マレイン酸との共重合では次に示すような反応機構によって共重合性が増大し, スチレン誘導体と無水マレイン酸との共重合においてもほぼ同様であろうと考えた²⁾。ただし, スチルラジカルでは, ラジカル性が共役によりベンゼン環にも分布していると考えられるから, コンプレ

ックス I が同様な形で存在することには疑問がある。

著者らはここで, アクリロニトリルを無水マレイン酸の代りに選び, 数種の ω -フェニルアルケンや ω -シクロヘキシルアルケンとの反応性比から, 側鎖フェニル基の共重合性に及ぼす効果を調べた。

なお, (2) 式と同様な反応機構はトリクロロプロピルメタンの ω -フェニルアルケンへの付加において, Martin と Gleicher にによって提唱されている³⁾。

2 実 験

2.1 アルケンモノマー類の調製

使用したアルケンモノマー類は, 相当する塩化物または臭化物と塩化アリルとの Grignard カップリングによって得た。

すなわち, まずプロペン誘導体として 3-フェニル-1-プロペンはプロムベンゼンと塩化アリルより, 3-シクロヘキシル-1-プロペンは臭化シクロヘキシルと塩化アリルより得た。

ブテン誘導体として, 4-シクロヘキシル-1-ブテンはシクロヘキシルメタノールからシクロヘキシルメチルプロミドを経て調製した。また, 4-フェニル-1-ブテンは塩化ベンジルと塩化アリルより, 4-(*p*-メトキシフェニル)-1-ブテンは, *p*-クレゾールをまず硫酸ジメチル, 次いで *N*-ブロムコハク酸イミド (NBS) で処理して得た *p*-メトキシベンジルプロミドより調製した。4-(*p*-メチルフェニル)-1-ブテンは *p*-キシレンを, また 4-(*p*-クロルフェニル)-1-ブテンは *p*-クロルトルエンをそれぞれ NBS でモノブロム化して得た臭化ベンジル誘導体を利用して調製した。4-(α -ナフチル)-1-ブテンの調製には, ナフタリンのクロルメチル化で得た α -クロルメチルナフタリンを使用した。

ペンテン誘導体として, まず 5-フェニル-1-ペンテンは, スチレンに過酸化ラウロイル存在下で臭化水素を付加して得た 2-フェネチルプロミドより調製した。5-シクロヘキシル-1-ペンテンは, 臭化シクロヘキシルとエチレンオキシドから得られる 2-シクロヘキシルエチルアルコールをブロム化後, Grignard カップリングを行なって調製した。

これらアルケン類の合成に用いた Grignard カップリングの反応式を次に示す。

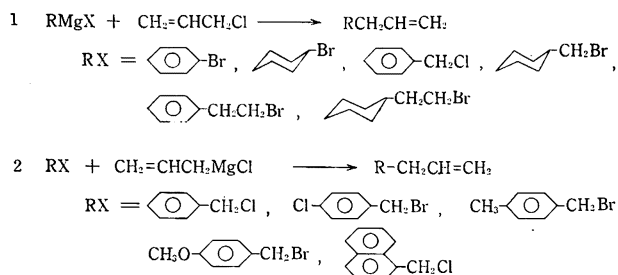
*1 九州大学工学部合成化学教室報文 117.

*2 Chuji ASO, Toyoki KUNITAKE, Katsuhisa WATANABE
九州大学工学部合成化学教室：福岡市箱崎町。

1) 麻生忠二, 国武豊喜, 渡辺勝久, 第 13 回高分子討論会(東京, 1964) 講演要旨集, p. 38.

2) C. Aso, T. Kunitake, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1564 (1965).

3) M. M. Martin, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 233 (1964).



Grignard カップリングの粗生成物は、金属ナトリウムなどで処理して未反応のハロゲン化物やアルコールを除き、減圧精留した。精製モノマーはガスクロマトグラムで鋭い一本のピークを示し、元素分析値も計算値と一致した。ただし、4-(*p*-クロルフェニル)-1-ブテンのみは、小さい不純物ピークがガスクロマトグラムに見出され、やや低い炭素の分析値を与えた。表1に各モノマーの物性値を示す。なお、IR スペクトルはいずれも相当するモノ

表1 ω -置換アルケンモノマーの物性値

モノマー	略号	屈折率 (n_D^{25})	元素分析		沸点 (°C/mmHg)		IR スペクトル ν _{C=C}
			実測値	計算値	実測値	文献値 (文献番号)	
3-フェニル-1-ブレン	PhPro	1.5092	$\begin{cases} \text{C} & 91.07 \\ \text{H} & 8.60 \end{cases}$	$\begin{cases} 91.47 \\ 8.53 \end{cases}$	$\begin{cases} 73.0\sim \\ 74.2/50 \end{cases}$	$\begin{cases} 153\sim 154/ \\ 725^a) \end{cases}$	1639
3-シクロヘキシル-1-ブレン	CHPro	1.4482	$\begin{cases} \text{C} & 87.11 \\ \text{H} & 12.98 \end{cases}$	$\begin{cases} 87.02 \\ 12.98 \end{cases}$	$\begin{cases} 68.2\sim \\ 68.5/50 \end{cases}$	—	1640
4-フェニル-1-ブテン	PhBu	—	$\begin{cases} \text{C} & 90.77 \\ \text{H} & 9.36 \end{cases}$	$\begin{cases} 90.85 \\ 9.15 \end{cases}$	$\begin{cases} 85.2\sim \\ 86.0/33.5 \end{cases}$	$\begin{cases} 176.5 \\ \sim 177^a) \end{cases}$	1644
4-(α -メトキシフェニル)-1-ブテン	CH ₃ OPhBu	1.5156	$\begin{cases} \text{C} & 81.60 \\ \text{H} & 8.83 \end{cases}$	$\begin{cases} 81.44 \\ 8.70 \end{cases}$	$\begin{cases} 61.5\sim \\ 62.5/2.5 \end{cases}$	$\begin{cases} 110.5\sim \\ 111.0/14^a) \end{cases}$	1646
4-(α -メチルフェニル)-1-ブテン	CH ₃ PhBu	—	$\begin{cases} \text{C} & 90.42 \\ \text{H} & 9.84 \end{cases}$	$\begin{cases} 90.35 \\ 9.65 \end{cases}$	$\begin{cases} 82.9\sim \\ 83.1/14 \end{cases}$	—	1644
4-(α -クロルフェニル)-1-ブテン	ClPhBu	—	$\begin{cases} \text{C} & 70.00 \\ \text{H} & 6.33 \end{cases}$	$\begin{cases} 72.07 \\ 6.65 \end{cases}$	$\begin{cases} 90.0\sim \\ 91.0/8.5 \end{cases}$	$\begin{cases} 93.0\sim \\ 93.5/10^a) \end{cases}$	1643
4-(α -ナフチル)-1-ブテン	NaBu	1.5946	$\begin{cases} \text{C} & 92.15 \\ \text{H} & 7.72 \end{cases}$	$\begin{cases} 92.26 \\ 7.73 \end{cases}$	$\begin{cases} 99.2\sim \\ 100.5/4.6 \end{cases}$	—	1643
4-シクロヘキシル-1-ブテン	CHBu	1.4521	$\begin{cases} \text{C} & 86.48 \\ \text{H} & 13.19 \end{cases}$	$\begin{cases} 86.88 \\ 13.12 \end{cases}$	$\begin{cases} 58.6\sim \\ 60.0/15.5 \end{cases}$	—	1645
5-フェニル-1-ペンテン	PhPen	1.5037 (n_D^{20})	$\begin{cases} \text{C} & 90.56 \\ \text{H} & 9.83 \end{cases}$	$\begin{cases} 90.35 \\ 9.65 \end{cases}$	$\begin{cases} 57.5\sim \\ 58.5/2 \end{cases}$	$\begin{cases} 77\sim \\ 78/10^a) \end{cases}$	1640
5-シクロヘキシル-1-ペンテン	CHPen	1.4548	$\begin{cases} \text{C} & 86.79 \\ \text{H} & 13.27 \end{cases}$	$\begin{cases} 86.70 \\ 13.30 \end{cases}$	$\begin{cases} 73.0\sim \\ 73.5/11 \end{cases}$	$\begin{cases} 83\sim \\ 84/14^a) \end{cases}$	1641

マーの構造を支持する特性吸収を示した。

2.2 試薬類の精製

アクリロニトリルは市販品をアルカリおよび酸で洗浄し、塩化カルシウムまたは炭酸カリウムで乾燥したのち充填塔を用いて精留し、重合直前に再び窒素雰囲気中で微量のヒドロキノンを添加して蒸留した。bp 77.3°C。α, α'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販1級試薬をエタノールから再結晶した。mp 102~103°C。メチルエチルケトン (MEK) は市販1級試薬を過マンガン酸カリウムと数時間還流加熱し、その液部を無水炭酸カリウムで乾燥したのち、充填塔を用いて蒸留した。bp 79.5°C。

2.3 重合操作

重合はすべてアンブル中に行なった。アンブルに秤量したモノマー、AIBN および溶媒を入れて一定量とし、ドライアイス-メタノール中で減圧窒素置換後、減圧下に溶封し恒温槽中に静置して重合させた。所定時間後、アンブルを室温まで冷却して開き、内容物をマグネチックスターラーでかきまぜている非溶剤中に滴下し、沈殿物を遠心分離し、乾燥後秤量した。そののち、適当な溶剤

-非溶剤系で再沈殿を繰り返し、減圧下に乾燥して元素分析の試料とした。共重合体の組成は窒素の分析値より計算した。ただしアクリロニトリル単独重合体の分析値は常に一定の低い値が得られるので、共重合体の分析値には補正係数 1.042 を乗じて補正した。

2.4 分子量、IR の測定

アクリロニトリルを含む共重合体はジメチルホルムアミド (DMF) 以外のほとんどの溶剤に溶け難い。DMF は蒸気圧オスモメーター (Mechrolab 社 30 (A型) による分子量測定 (37°C) の溶剤に適さない。そこでアセトニトリル可溶の二、三の共重合体の分子量をオスモメーターで測定し、同じポリマーの DMF 溶液の粘度測定結果 (30°C, Ubbelohde 型粘度計) と対応させた。その他のポリマーは DMF 溶液として粘度のみを測定した。赤外吸収スペクトルは日本光研 DS 301 型を使用して測定した。

3 結 果

アクリロニトリル (AN) と種々の ω -置換オレフィンとの共重合結果を表2に示す。得られたコポリマーは大部分白色粉末であるが、まれにうすい黄色に着色する場合がある。みかけ重合速度はあまり変動せず、1:1 モノマー組成の時 0.5~3.0%/hr である。AN 含量が大きくなると共に、みかけ重合速度は増大する。共重合は均一系または不均一系で進み、表2において再沈殿溶剤として DMF を用いているのは重合中にポリマーが析出したものである。ポリマー組成がおよそ 80% AN 以上の時不均一となるようである。

コポリマーの粘度はあまり大きくない。ここで用いたオレフィンモノマー類

はほぼ類似の構造をもつから、粘度-分子量の関係は同様と仮定して PhBu-AN コポリマーの分子量と比較すると、ほとんどのコポリマーは 3,000~10,000 の分子量を持つと考えられる。ただし PhPro, NaBu-AN コポリマーでは AN 含量の小さいところで分子量が 3,000 以下と考えられるものがある。PhPro はアリルかつベンジル位の活性水素を分子内に持つために、重合中にモノマー連鎖移動が起こり易く、その結果分子量が小さくなる。NaBu-AN の共重合ではみかけ重合速度分子量共に小さく、NaBu におけるかさ高い置換基のゆえであろう。

3.2 モノマー反応性比の決定

表2に与えた共重合結果より、次に示す(3)式を変形した(4)式を用いて、Lewis-Mayo の交点法によりモノマー反応性比 (r_1 , r_2) を求めた。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad (3)$$

ただし $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) - 1 \right\} \quad (4)$$

このようにして求めた値をモノマー、コポリマー組成図の実験点とできるかぎり一致するように修正して理論曲線とする。 r の値の誤差は 0.5 程度 ($r > 3$ の場合) と考えられる。

なお、オレフィンモノマー類の反応性比は、実験誤差の範囲で

- E. B. Hershberg, *Helv. Chim. Acta*, 17, 351 (1934).
- J. V. Braun, H. Deutsch, A. Schmatloch, *Ber.*, 45 I, 1255 (1912).
- R. Ya. Levina, G. B. Golub, K. M. Smirnov, *J. Gen. Chem. (USSR)*, 9, 825 (1939) [*Chem. Abst.* 34, 1388].

表2 AN(M_1)- ω -置換オレフィン (M_2) 共重合結果

重合温度 70.0°C, AIBN 0.25 mol%, モノマー濃度合計 4 mol/l, 溶媒: メチルエチルケトン

No.	M_2	モノマー (M_1 %)	再沈殿 溶剤-非溶剤	重合時間 (hr)	重合率 (%)	みかけ 重合速度 (%/hr)	コポリマー N%(補正)	コポリマー m_1 (%)	分子量または粘度
33	PhPro	49.7	—	3.0	2.8	0.94	—	—	
35	"	84.4	DMF-MeOH	1.0	3.5	3.5	24.10	95.9	
36	"	70.2	DMF-MeOH	2.0	4.5	2.3	21.72	41.2	
37	"	50.2	DMF- <i>i</i> PrOH	5.0	3.3	0.66	17.34	81.0	
38	"	35.6	MEK- <i>n</i> -ヘキサン	10.0	4.3	0.43	15.41	75.8	
39	"	21.5	MEK- <i>n</i> -ヘキサン	14.0	2.2	0.16	13.11	68.7	η_{sp}/c 0.7(dI/g)
55	CHPro	75.1	DMF-(MeOH - <i>i</i> PrOH)	0.5	1.4	2.8	22.04	92.2	
56	"	51.6	DMF- <i>i</i> PrOH	2.5	3.2	1.3	20.21	88.4	
57	"	25.7	MEK- <i>n</i> -ヘキサン	10.0	6.9	0.69	16.21	78.8	η_{sp}/c 0.1(dI/g)
10-1	PhBu	85.1	—	0.67	9.85	14.7	24.18	96.4	η_{sp}/c 0.80
10-2	"	69.2	—	0.75	4.47	6.0	21.56	91.7	0.42
10-3	"	51.2	—	2.0	6.16	3.1	17.08	82.0	0.32
10-4	"	32.4	—	7.25	8.89	1.3	13.57	72.5	0.12
10-5	"	16.4	—	7.25	3.82	0.53	11.37	65.3	MW 2700
11-1	CHBu	81.1	—	0.75	6.62	8.8	23.64	95.7	0.09
11-2	"	52.2	—	2.0	2.8	1.4	18.34	85.6	0.69
11-3	"	31.7	—	4.0	1.2	0.3	14.35	75.6	0.26
11-4	"	19.9	—	7.0	1.1	0.16	12.33	69.5	
20	MeOPhBu	84.8	—	0.5	0.98	2.0	—	—	
21	"	70.6	—	1.3	2.0	1.6	18.19	87.1	
22	"	50.7	MEK-EtOH	3.0	4.7	1.6	15.46	81.2	
23	"	35.3	MEK-EtOH	7.2	9.7	1.4	12.76	74.1	
24	"	20.9	MEK- <i>n</i> -ヘキサン	10.0	5.5	6.6	10.82	67.9	η_{sp}/c 0.19(dI/g)
26	ClPhBu	85.0	DMF-EtOH	1.5	19	13	—	—	
27	"	69.6	DMF-MeOH	2.5	13	5.2	20.21	91.1	
28	"	50.0	DMF-EtOH	3.5	9.8	2.8	16.23	83.4	
29	"	36.5	MEK- <i>n</i> -ヘキサン	5.5	6.3	1.1	12.72	74.5	
30	"	25.6	MEK- <i>n</i> -ヘキサン	12.0	5.5	0.46	10.45	67.3	η_{sp}/c 0.12(dI/g)
52	NaBu	50.0	DMF- <i>i</i> PrOH	9.0	7.1	0.79	14.55	80.8	
61	"	74.6	DMF-MeOH	4.5	5.1	1.1	19.56	90.8	
80	"	60.6	DMF-MeOH	5.0	3.6	0.73	16.58	85.3	
81	"	40.3	DMF- <i>i</i> PrOH	10.5	3.2	0.31	13.69	78.7	
62	"	25.7	MEK- <i>n</i> -ヘキサン	12.0	2.4	0.20	11.09	71.3	η_{sp}/c 0.06(dI/g)
3	PhPen	50.0	—	1.2	0.25	0.21	—	—	
6	"	85.0	DMF-MeOH	0.4	2.8	7.0	23.67	96.0	
7	"	69.9	DMF-EtOH	0.5	1.3	2.6	20.38	90.3	
8	"	50.0	DMF-EtOH	2.5	3.9	1.6	16.58	82.3	$[\eta]$ 0.22(dI/g)
9	"	33.9	MEK-EtOH	6.5	5.8	0.89	13.78	75.1	
25	"	20.7	MEK-EtOH	12.0	4.8	0.40	11.83	69.1	
69	CHPen	75.0	DMF-MeOH	1.1	6.24	5.67	21.95	93.4	
70	"	54.9	DMF- <i>i</i> PrOH	2.7	5.53	2.05	17.94	85.9	
71	"	45.9	DMF- <i>i</i> PrOH	4.6	6.19	1.35	16.58	82.9	$[\eta]$ 0.15(dI/g)
72	"	27.2	MEK- <i>n</i> -ヘキサン	7.6	4.76	0.63	13.46	74.9	

すべて0であった。モノマー、コポリマー組成曲線を図1～5に示す。

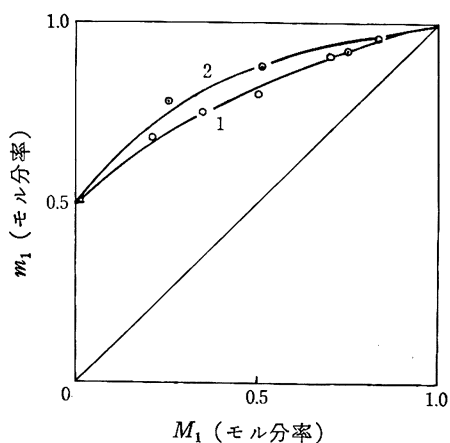


図1 モノマー-コポリマー組成曲線

○: アクリロニトリル(M_1)-1-フェニル-3-プロペン(M_2)
 ⊙: アクリロニトリル(M_1)-1-シクロヘキシル-3-プロペン(M_2)
 理論曲線 1: $r_1=3.5$, $r_2=0$, 2: $r_1=6.0$, $r_2=0$

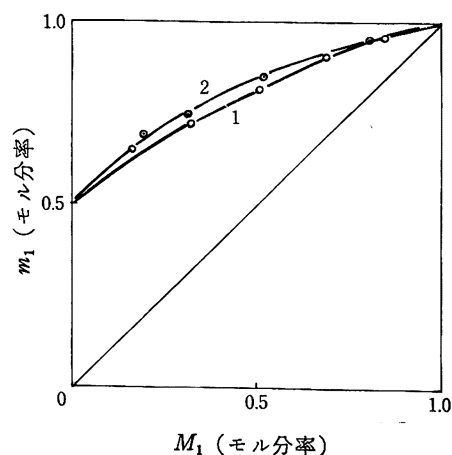


図2 モノマー-コポリマー組成曲線

○: アクリロニトリル(M_1)-4-フェニル-1-ブテン(M_2)
 ⊙: アクリロニトリル(M_1)-4-シクロヘキシル-1-ブテン(M_2)
 理論曲線 1: $r_1=3.5$, $r_2=0$, 2: $r_1=4.5$, $r_2=0$

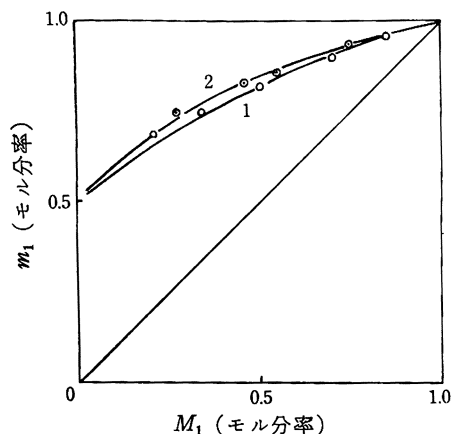


図3 モノマー-コポリマー組成曲線

○: アクリロニトリル(M_1)-5-フェニル-1-ペンテン(M_2)
 ⊙: アクリロニトリル(M_1)-5-シクロヘキシル-1-ペンテン(M_2)
 理論曲線 1: $r_1=3.5$, $r_2=0$, 2: $r_1=4.5$, $r_2=0$

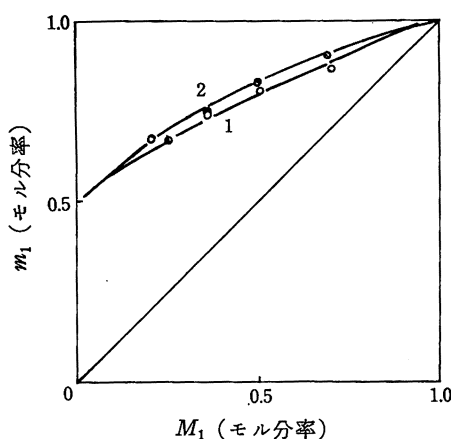


図4 モノマー-コポリマー組成曲線

○: アクリロニトリル(M_1)-4-(*p*-メトキシフェニル)-1-ブテン(M_2)
 ⊙: アクリロニトリル(M_1)-4-(*p*-クロロフェニル)-1-ブテン(M_2)
 理論曲線 1: $r_1=3.0$, $r_2=0$, 2: $r_1=4.0$, $r_2=0$

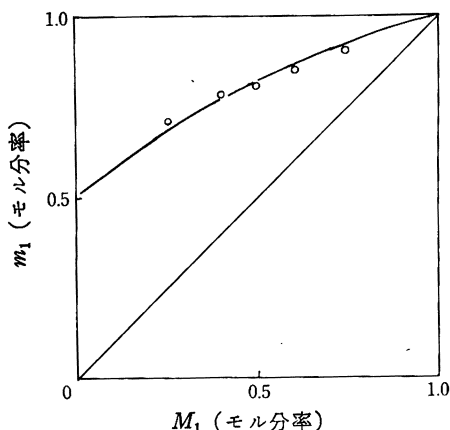


図5 モノマー-コポリマー組成曲線

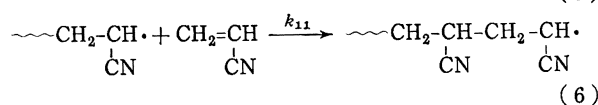
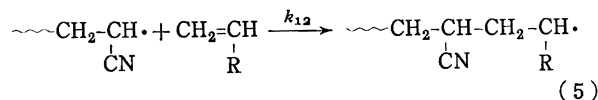
アクリロニトリル(M_1)-4-(α -ナフチル)-1-ブテン(M_2)
 理論曲線: $r_1=3.6$, $r_2=0$

4 考 察

4-フェニル-1-ブテンと無水マレイン酸の共重合の生長反応において、置換ベンゼン環は(1)および(2)式に示した形式で、フェニルブテンの共重合性を高める可能性がある。すなわち、(1)式においてはフェニルブテンラジカルのベンゼン環と無水マ

レイン酸が電荷移動錯体(I)を形作り、ラジカルの無水マレイン酸への付加が促進される。また、(2)式ではすでに Russel⁷⁾が見出しているようなラジカルとベンゼン環との π -コンプレックス形成により付加反応が促進される。しかし、IまたはIIのいずれがフェニルブテンの共重合性の増大に真に寄与しているかは明らかでない。ここでコンプレックスIIは電子吸引性置換基をもつラジカルの方が作り易いと考えられるので、無水マレイン酸以外にも、Alfrey-Priceの $Q-e$ 値における e 値の大きいモノマーであればコンプレックスが形成され、共重合性に影響を及ぼすであろう。アクリロニトリルは比較的 e 値の大きいモノマー($e=1.2$)⁸⁾であり、またアクリロニトリルモノマーの芳香環との電荷移動相互作用はきわめて小さいと考えられる。したがって、アクリロニトリルと置換アルケンとの共重合では、(1)式で示されるような特異性は現われず、(2)式の可能性のみが残る。

さらに上に示したように、置換アルケン類のモノマー反応性比は、実験誤差内ですべて0であり、アルケンの生長ラジカルはすべてアクリロニトリルモノマーと反応する。したがってアルケンラジカルの反応性に及ぼす置換基の影響に関しては、得られたデータからはいかなる結論も引き出すことができない。すなわち、ここではアクリロニトリルラジカルのアクリロニトリルモノマー



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad 1/r_1 = \frac{k_{12}}{k_{11}}$$

への付加反応を基準にした置換アルケン類の反応性($1/r_1$)について論議することにする。

ここで、共重合体の重合度が小さければ開始および停止反応の影響が大きくなり、実験的に得られた r_1 はモノマー反応性比を正確に表わさなくなる。しかし、ナフチルブテン(NaBu)とフェニルプロペン(PhPro)の一部の場合を除き、分子量は3000以上であって、重合度は数十以上となるので、得られた r_1 はモノマー反応性比をほぼ正確に表わしていると考えてよいであろう。つぎに置換アルケン類の共重合性に及ぼす置換の効果を順次に論じる。

4.1 鎖長の影響

表3にアルケン類の鎖長と反応性についてまとめた。ただちに明らかなように鎖長の影響はきわめて小さい。フェニルアルケン類では $1/r_1$ はすべて0.30と一致している。したがってフェニル基のメチレン基を介して伝わる末端二重結合への電気的な効果は無視できるであろう。事実、 ω -フェニルアルケン類の赤外吸収スペクトルにおける末端二重結合の伸縮振動は1639~1646 cm^{-1} の範囲にあり一定の傾向を見出すことはできない。Martinらは ω -フェニルアルケンの無水マレイン酸との共重合性がフェニル基の誘起効果によって増大すると述べている⁹⁾が、ここで得られ

7) G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4987 (1958).

8) 小竹編, “大有機化学・有機化学定数便覧”, 朝倉書店(1963) p.731.

9) M. M. Martin, N. P. Jensen, *J. Org. Chem.*, 27, 120 (1962).

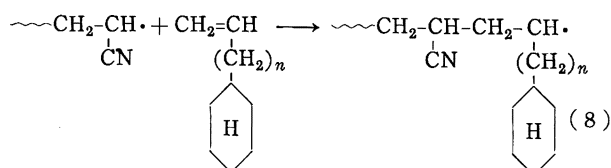
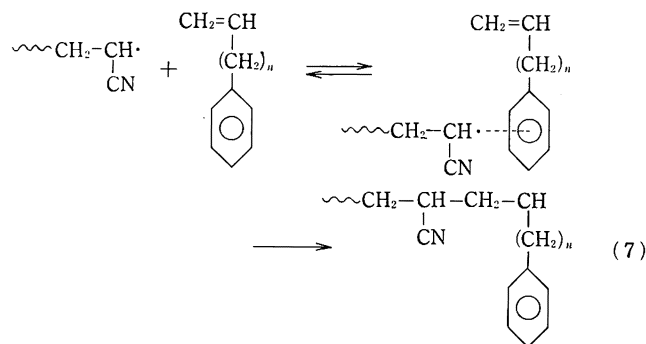
表3 オレフィンモノマーの側鎖と反応性の関係

アルケン類 (M_2)		モノマー反応性	
略号	略式	r_1	r_2
PhPro		3.5	0.29
PhBu		3.5	0.29
PhPen		3.5	0.29
CHPro		6.0	0.17
CHBu		4.5	0.22
CHPen		4.5	0.22

た結果は彼らの推論を支持しない。シクロヘキシルアルケン類では、シクロヘキシルプロペンがやや小さい $1/r_1$ 値を示すが、他の2種のモノマーではまったく一致している。ここでシクロヘキシルプロペンの反応性の減少は、末端二重結合の近傍に存在するシクロヘキシル基の立体効果によると考えてよいであろう。表1に示したシクロヘキシルアルケン類の二重結合の伸縮振動は ω -フェニルアルケン類の場合と同じ波数範囲にあり、 ω -置換基が末端二重結合に及ぼす誘起効果はほとんど変わらないと仮定できる。

4.2 ベンゼン環の影響

表3から明らかなように、 ω -フェニルアルケン類と ω -シクロヘキシルアルケン類の間には、明らかに反応性の差が存在し、フェニルアルケン類の方がアクリロニトリルラジカルに対してより大きい反応性を示す。この結果は、Martin と Gleicher がトリクロルメチルラジカルの ω -フェニルアルケンへの付加において提唱し⁹⁾、また著者らが ω -フェニルブテンと無水マレイン酸との共重合結果を説明するために用いたところの攻撃ラジカルの π -コンプレックス形成を仮定することによって説明することができる。

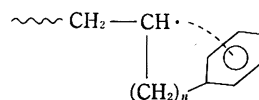


すなわちフェニルアルケン類では(7)に示したような π -コンプレックスがまず形成され、次に分子内転位して付加反応を行なう。これに対しシクロヘキシルアルケンではラジカルは(8)のように二重結合に直接付加せざるを得ない。この相違が反応性の差として現われていると考えられる。

ただし、(7)式の第二段階が純粋な分子内反応であるとは断定できない。フェニルアルケン類とシクロヘキシルアルケン類とのアクリロニトリルラジカルに対する反応性の差が、あまり大きく

ないことから、(7)式において、ラジカルとベンゼン環の π -相互作用により、二重結合付近の攻撃ラジカル濃度が増大する結果、フェニルアルケン類の反応性が大になる、と考えてもよい。分子内転位の重要性は攻撃ラジカルの性質によって左右されるであろう。すなわち、ベンゼン環と安定な π -コンプレックスを作りやすいラジカルほど(5)に示した二段階反応経路は典型的なものとなるであろう。たとえば、トリクロルメチルラジカル ($\text{CCl}_3\cdot$) の付加においては、 ω -フェニルアルケンの側鎖メチレン基の長さによって反応性が異なる⁹⁾。この結果は、ベンゼン環とコンプレックスを形成したラジカルが、二重結合へと移行する際の立体的条件の差によると解釈された。しかし、アクリロニトリルラジカルに対するフェニルアルケンの反応性は、メチレン基の数によって変動しないので、純粋に分子内的な反応であるとは断定できず、ベンゼン環による攻撃ラジカルの束縛は比較的弱いのであろう。

以前、著者らはフェニルブテンの共重合性の増大は、次に示すようなフェニルブテンラジカルの分子内コンプレックスの形成によっても説明し得ることを述べた²⁾。



Santee ら¹⁰⁾は安息香酸ビニルの重合において k_p^2/k_t の値が酢酸ビニルのそれに比べ、 10^8 だけ小さいことを認め、その差をビニルラジカルと芳香環との可逆的分子内コンプレックスの形成に帰している。また、横田らは種々の ω -フェニルアルキルメタクリレート $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_5$ のラジカル重合で、 $n=2$ の場合に高度にシンジオタクチック構造を持つポリマーが得られることから、やはり分子内 π -コンプレックスを作った生長ラジカルを仮定している¹¹⁾。無水マレイン酸またはアクリロニトリルとの共重合においても、同様な理由により ω -フェニルアルケンの反応性が影響をうけることが考えられる。しかしながら、フェニルアルケンの反応性が、分子内コンプレックス生成の難易に非常に大きい影響を及ぼすと考えられるメチレン基の数に左右されていないことは、フェニルアルケン-アクリロニトリルの共重合における分子内コンプレックス生成が重要な因子でないことを示している。

4.3 4-フェニル-1-ブテンにおける置換基の効果

表4に核置換フェニルブテンの反応性を示す。モノマーはわずか3種類であるが、得られた反応性の順序 ($\text{OCH}_3 > \text{H} > \text{Cl}$) は

表4 フェニルブテン誘導体の反応性

アルケン (M_2)		モノマー反応性	
略号	略式	r_1	$1/r_1$
MeOPhBu		3.0	0.33
PhBu		3.5	0.29
ClPhBu		4.0	0.25
NaBu		3.6	0.28

10) G. F. Santee, R. H. Marchessault, H. G. Clark, J. J. Kearney, V. Stannett, *Makromol. Chem.*, **73**, 177 (1964).

11) 横田健二, 今村多恵, 石井義郎, 第14回高分子討論会(京都, 1965)講演要旨集, p. 633.

Russel⁷⁾ が 2,3-ジメチルブタンへのラジカル塩素化反応において見出した置換ベンゼンの溶媒効果の傾向と一致している。このことはフェニルブテンとアクリロニトリルラジカルの反応において、 π -コンプレックス形成の難易が反応性を支配していることを意味し、4・2 で述べたベンゼン環の寄与を裏づけるデータとなる。一方、パラ置換基を有しないフェニルアルケン類では、ベンゼン環の π 電子密度はほぼ一定と考えられるので、ラジカルとの π -コンプレックス形成の程度もほぼ同様となるであろう。

4・4 4-(α -ナフチル)-1-ブテンの反応性

このモノマーの反応性は $1/r_1=0.28$ であり、他のフェニルアルケン類 ($1/r_1=0.30$) と実験誤差内で一致している。2,3-ジメチルブタンの塩素化反応⁷⁾ では、ナフタリン誘導体はベンゼン誘導体より大きい溶媒効果を示すことが認められている。(7)式第1段階の π -コンプレックス形成は、ナフチルブテンの方が有利であると考えられるが、第2段階の分子内移動において、ナフチルブテンではフェニルブテンに較べて効率が悪く、両段階を通じては結局同程度の反応性を示すのかも知れない。

以上 4・1~4・4 の結果から明らかなように、ラジカル重合においても、低分子ラジカル反応と同様、攻撃ラジカルとモノマーとの相互作用を考慮することが必要になってくる。この相互作用はいわゆる電荷移動錯体形成の傾向と一致して、攻撃ラジカル側についていえば、その安定性が小さいかまたは電子吸引力置換基を

持つことによって電子受容体としての性格が強い場合、および相手のモノマーについていえば、その分子の一部に芳香環や孤立電子対を持ち、電子供与体として働き得る場合に見出されるであろう。そしてさらに、極性の相違が大きいモノマーの組合わせにおいて、この相互作用はより増大すると考えられる。

さらに同様な効果は単独重合や共重合におけるラジカル-モノマー間には限られず、溶媒をも含めた系での相互作用を考慮する必要が生じる。すでに、スチリルラジカルの生長反応速度が溶媒との π -コンプレックス形成を考慮して論じられている²⁾。著者らは、さきに上述のラジカル-モノマー間の相互作用を、溶媒を含めた系に拡張し、ラジカル共重合における(溶媒)効果について推論した¹⁾。この場合、考慮すべき因子が多くなり、問題点も残っているが、基本的には生長ラジカルとモノマーまたは溶媒との相互作用の強弱およびモノマー-溶媒間の相互作用の強弱を考慮すればよいであろうと思う。本報で示した実験では、同一溶媒で用いることにより、このような複雑な溶媒効果を考慮外においていたが、溶媒を変化させた場合の結果については、あらためて報告したい。

最後に、一部モノマーの合成に協力して頂いた石本佳一、吉田雅朗両君に感謝します。