

液体亜硫酸中の反応

松 田 実*

Reactions in Liquid Sulfur Dioxide.

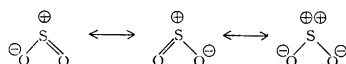
Minoru MATSUDA*

I. はじめに

Walden^{1,2)}が今世紀の始めに液体亜硫酸を溶媒とする研究を行なって以来イオン化能の大きい溶媒として液体亜硫酸が多くの研究に用いられてきた。液体亜硫酸中の研究結果についてはすでに多くの成書や総説^{3~12)}が書かれているが有機合成の溶媒として用いた場合の研究結果については戸倉教授が紹介^{7~9)}されている。ところで液体亜硫酸を有機化学に利用する場合、(1) 溶媒として、(2) ビニル重合の共役モノマー (Co-monomer) として——ポリスルホンの合成、(3) 重合反応の触媒として、の三つに大別できると思われるが、いずれの場合も液体亜硫酸の特徴がよく現われていて興味深いものがある。

II. 液体亜硫酸の構造と物理的性質

液体亜硫酸はくの字型の構造で S-O の原子間距離は $1.432 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $\angle \text{OSO}$ は 119.54° , 双極子能率は $1.61 \text{ D}^{13~15)}$ で次のような共鳴構造で表わされる。残余



荷電はイオウ原子に $+0.36$, おおのの酸素原子に -0.18 である。この共鳴構造ではイオウ原子の結合は半二重結合性であるが Moffitt の分子軌道法からの計算¹⁶⁾ではほぼ二重結合であり、したがって共鳴のほうからいえば次図が主要な構造となる。これだとイオウ原子



の周りの電子数は8を越えてしまうがイオウの pd 混成軌道と酸素の p 軌道の重なりで π 結合ができる。液体亜硫酸の物理定数の主なものは表1に示したが、液体亜硫酸は融点 (-72.7°C) と沸点 (-10.2°C) の間では蒸気圧が低いために取扱い

表1 液体亜硫酸の物理定数

融点	点	$-72.7 (^\circ\text{C})$
沸点	点	$-10.2 (^\circ\text{C})$
電気伝導率		$3 \sim 4 \times 10^{-8} (\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
比重		$1.46 (\text{at } -10^\circ\text{C})$
誘電率 ^{*1)}	(ϵ)	$12.35 (\text{at } 22^\circ\text{C})$
蒸気圧 ^{*2)}	(P)	$1163 \text{ mm} (\text{at } 0^\circ\text{C})$
粘度 ^{*3)}	(η)	$0.004285 \text{ poise} (\text{at } -10^\circ\text{C})$

*1)¹⁷⁾ $\epsilon = 95.12 \exp\{-6.676 \times 10^3/T(^\circ\text{K})\}$

*2)¹³⁾ $\log P_{\text{cm}} = -\frac{1867.52}{T} - 0.015865 T + 0.000015574 T^2$

+ $12.07540 (197.64 \text{ (融点)} \sim 263.5^\circ\text{K (沸点)})$

*3)¹⁹⁾ $\eta \text{ millipoise} = 4.03 - 0.0363 T$

が容易であり比較的簡単な実験装置により閉じられた系の中で空気や湿気を除いた状態で実験を行なうことができる。液体亜硫酸に対する有機および無機化合物の溶解度については成書に記載されており省略するが、一般に共有結合化合物はイオン結合化合物より溶解度が大きい。液体亜硫酸を合成反応の溶媒に用いた先駆者である Walden^{1,2)}は、液体亜硫酸は若干の例外をのぞけば有機化合物も非常によく溶かすことを記述しており、エーテル、アミン、アルコール、サルファイド、メルカプタン、芳香族化合物などはとくによく溶かすが、これらは次の液体亜硫酸と有機電子供与体の電荷移動型錯合体の形成に関係づけられる。

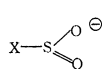
III. 液体亜硫酸と有機電子供与体の電荷移動型錯合体について

液体亜硫酸は多くの有機化合物に対して電子受容体として作用し電荷移動型錯合体を形成するが電子スペクトルによって錯合体の生成に関係した諸数値をもとめる場合液体亜硫酸との相互作用が比較的小さいクロロホルム、四塩化炭素、 n -ブチルクロライド、クロルベンゼンなどを使用するのが望ましく共有結合で結合した塩素と液体亜硫酸との相互作用は小さい。次のような有機化合物について液体亜硫酸との錯合体に関する研究が行なわれている。アミンおよびアンモニア^{20,21)}、ピリジンおよび

* 東北大学非水溶液化学研究所 (仙台市片平町)

* Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions, Tohoku University (Katahira-cho, Sendai-shi, Japan)

α -ピコリン^{20,22~24}、プテン-1、イソプチレンなどのオレフィン²⁵、アンスラセン^{26,27}、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物²⁸、アルコール、ベンゼンなど²⁹、スチレン^{30,31}、2-メチル-5-ビニルピリジン³²、などである。これらの分子化合物に関与した SO_2 と有機化合物の組成比はほとんどの場合 1:1 であり、その会合定数も $10^{-2} \sim 3$ (l/mol) ぐらいで相互作用はそんなに大きくないことを示している。液体亜硫酸はまた多くのアルカリ金属のハライドあるいはその他の塩に対して安定な溶媒和物を与えるが、これは水とアンモニアの間でつくられる結晶性の水和物やアンモニアート (ammoniates) に類似した現象である³³。テトラメチルアンモニウムハライドは液体亜硫酸と 1:1 の付加物をつくるがそれは多分次のような halosulphinates であろう。ここ

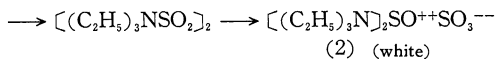
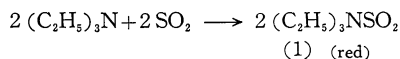


で X はハロゲンであるがこの付加物の安定性は $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順に減少する。アルカリ金属ハライドの polysolvates (1:1

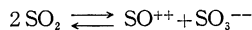
以上に SO_2 が溶媒和してできた付加物でたとえば $\text{KI} \cdot 4\text{SO}_2$, $\text{KNCS} \cdot 4\text{SO}_2$ など) においては SO_2 はカチオンに対して配位しているのか、アニオンに対してなのか、あるいはその両方に対して配位しているのか不明である。しかし臭化物よりヨウ化物の方がより安定なこと、塩化物が存在しないことより、テトラメチルアンモニウムハライドと SO_2 の 1:1 付加生成物のときは逆の位置で、すなわち結合はアニオンと SO_2 分子の間の電荷移動型相互作用によるものとして関係づけられる。このように液体亜硫酸は電子受容体として働く場合以外に相手によっては当然電子供与体として作用する。たとえば SO_2 と BF_3 ³⁴、 AlCl_3 ³⁵、 SbF_5 ³⁶、 SnBr_4 ³⁷ などの典型的なルイスの酸との反応は 1:1 の付加物をつくるが、この場合は液体亜硫酸は電子供与体であり SO_2 の酸素を経て付加物をつくっているとされているが、そしてそれははじめに述べたように SO_2 分子の残余荷電の大きさからいけば供与体として働くときには酸素と受容体分子の結合を考えるのが合理的であるが現在のところ実験的証拠は提出されていない。

IV. 液体亜硫酸の自己解離について

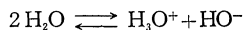
有機の mono-amine のほとんどは SO_2 と 1:1 の付加物をつくり常温では液体亜硫酸に可溶である。たとえばトリエチルアミンと液体亜硫酸は次のような分子化合物をつくると Jander ら^{38,39}は考えこれを液体亜硫酸の自己解離と関連づけた。



液体亜硫酸の自己解離というのは、



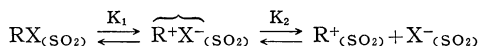
であってこれは水のそれと同じ考えの上になっている。



しかし (2) は (1) の赤色の化合物に moisture が作用してできた $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+\text{HSO}_3^-$ (triethylammonium hydrogen sulphite) であることを Bateman ら⁴⁰はたしかめ Jander らの考えを否定した。また, Norris ら⁴¹は SO_3^{--} ($\text{S}_2\text{O}_5^{--}$ として存在するのであるが) の全部のイオウ原子は S^{35}O_2 と速やかに交換するけれども、そして SO_2 , SO_3 は O^{18} と (S^{35} とではなく) 速やかに交換するけれども SOCl_2 , SOBr_2 はともにハライドイオンもしくはルイスの酸といった触媒的作用をするものが存在しないときには O^{18} , S^{35} のいずれとも交換しないことを明らかにした。液体亜硫酸の自己解離はオキサイドイオンの一方から他方の SO_2 分子への移動によるわけであるが SO_2 分子の間ではこれはおこっておらず自己解離は否定されている。

V. 液体亜硫酸のイオン化能について

Walden¹⁾ は triphenylmethyl chloride, これは結晶状態あるいは多くの一般的な溶媒中で共有結合を有している化合物 (結晶状態で共有結合を有している化合物を ionogenic⁴² solute, 一方イオン結合を有している化合物を ionophoric⁴² solute という) であるが液体亜硫酸中では非常によく解離している、と述べているように液体亜硫酸はその誘電率から考えられるよりもイオン化能は大きい。Ziegler⁴³ は ionogens の液体亜硫酸中におけるイオン化に対して次のような式を 1930 年に提出している。



ここで K_1 はイオン対へのイオン化定数 ($K_1 = [\text{R}^+\text{X}^-]/[\text{RX}]$) であり K_2 はイオン対のフリーイオンへの解離定数 ($K_2 = [\text{R}^+][\text{X}^-]/[\text{R}^+\text{X}^-]$) である。液体亜硫酸よりも大きな誘電率をもっているニトロベンゼン中のトリチルクロライド誘導体の K_1 と液体亜硫酸中のそれとを比較してみれば液体亜硫酸がもっている非常に大きなイオン化能を知ることができると思われる。

tri-*p*-anisyl methyl chloride のイオン化定数を比較してみるとわかるように液体亜硫酸中の K_1 はニトロベンゼン中のそれにくらべて 5×10^{10} 倍も大きく、これを誘電率の大きさと結びつけて考えることはできない。ところでこのような液体亜硫酸の大きな "ionizing power"

表 2 トリチルクロライドおよびその誘導体のイオン化定数のニトロベンゼン中と液体亜硫酸中の比較 (0°C)

ionogen	ニトロベンゼン ($\epsilon=34.5, 25^\circ\text{C}$)			液体亜硫酸 (12.4, 22°C)		
	K_1	K_2 (mol/l)	文献番号	K_1	K_2 (mol/l)	文献番号
trityl chloride	$<10^{-8}$		(44)	1.5×10^{-2}		(46)
tri- <i>p</i> -tert-butylphenyl methyl chloride	10^{-6}	10^{-2}	(44)	5×10^{-3}	8×10^{-8}	(46)
tri- <i>p</i> -anisyl methyl chloride	4×10^{-8}	10^{-2}	(45)	2×10^{-3}		(46)

を説明するためには液体亜硫酸 (双極子) と溶質 (双極子) および液体亜硫酸と解離してできたイオンの相互作用を考えなければいけない。液体亜硫酸の電子供与体の電荷移動型錯合体の生成についてはさきに簡単にふれたが、これら錯合体の形成が液体亜硫酸中のイオン化を助けていると思われる。このように電荷移動型錯合体の生成を通じてえられる電子スペクトルからの遷移のエネルギーを溶媒のイオン化能の経験的な尺度とする, という評価の仕方も報告⁴⁷⁾されている。ところで解離したイオン, とくにカチオンと液体亜硫酸が特別な相互作用をもって液体亜硫酸中ではカチオンには溶媒和せずアニオンにのみ選択的に溶媒和し, カチオンはあたかも裸のイオンとして存在する, という考え方はベックマン転位反応⁴⁸⁾, メンシュットキン反応⁴⁹⁾, あるいはビニル系モノマーのカチオン重合⁵⁰⁾の結果を非常に合理的に説明しうけれども積極的な証拠は提出されていない。

以上, 液体亜硫酸の溶媒としての固有の物理的, 化学的性質についてその概要を述べたが, 液体亜硫酸中におけるビニル重合の紹介を通してこれらの特徴をやや詳細に述べてみようと思う。

VI. 液体亜硫酸中の有機合成反応

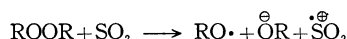
低分子の有機化合物の合成反応についてはすでに戸倉教授が詳細に紹介^{8,9)}しておられるので割愛する。

VII. 液体亜硫酸中の高分子合成反応

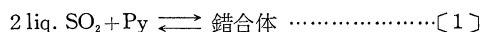
液体亜硫酸の高分子合成反応への寄与の仕方は, 開始剤系の一成分として液体亜硫酸が関与する, ラジカル共重合反応の Co-monomer, 重合反応の溶媒, の三つに大別できると思われる。これらのおのおのについて順次紹介していこうと思う。

1. 液体亜硫酸を一成分とするビニル重合の開始系

過酸化ベンゾイル, 過酸化ジエチルのような過酸化物, 硝酸銀, 硝酸リチウムなどの硝酸塩といった比較的強い酸化剤が存在すると液体亜硫酸は還元剤として働きレドックス反応がおこってラジカルが生成し⁵¹⁻⁵³⁾, ビニル化合物が存在するとラジカル重合が誘起される。



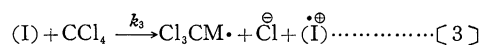
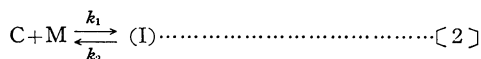
しかし先きに述べたように液体亜硫酸はほとんどの有機化合物に対して電子受容体 (酸化剤) として働き電荷移動型錯合体をつくる。たとえばピリジン²³⁾(Py) や 2-メチル-5-ビニルピリジン (MVP)⁵⁴⁾ との錯合体生成は次式で表わされる。



この錯合体はビニル重合を開始させないけれども四塩化炭素, クロロホルム, ジクロロ酢酸といった有機ハロゲン化合物が共存するとメタクリル酸メチル (MMA), アクリロニトリル, スチレンといったビニル系モノマーの重合を容易に開始させる。液体亜硫酸との若干の電荷移動型錯合体について重合の開始能を調べた結果を表 3 に示した。液体亜硫酸, 電子供与体, 有機ハロゲン化合物のおのおの単独では重合を開始しない。ところでこの錯合体を含む系の重合がフリーラジカル中間体を経て進行していることはラジカル捕捉剤の効果, メタクリル酸メチルとアクリロニトリルの共重合体の組成, 速度論的取り扱いからえられる速度定数値等より明らかである。全重合反応速度, R_p (mol/l·sec), は次式で与えられ錯合体濃度の平方根に比例する。

$$R_p = 1.09 \times 10^{-5} \left(\frac{[\text{M}]^3 [\text{C}] [\text{CCl}_4]}{2.24 \times 10^{-2} + [\text{CCl}_4]} \right)^{1/2} (50^\circ\text{C})$$

ここで, M と C はメタクリル酸メチルおよび液体亜硫酸-ピリジンの錯合体をそれぞれ表わす。開始反応の機構として,



を考え [1] 式を予備平衡と考えたと実験結果を説明することができる。ここで (I) は錯合体とモノマーからなる会合体である。結果からみると四塩化炭素の還元をともなうレドックス系であるが, 図 1 のような (もちろん想像図であるが) associated complex (I) が形成されないと四塩化炭素は還元されないということになる。また, 表 3 の中で 2-あるいは 4-ビニルピリジン (4-VP) と液体亜硫酸の電荷移動型錯合体は有機ハロゲン化合物が存在していても重合を開始させないが, これらの電子供与体を予め重合体にしておくとポリ 2-あるいはポリ 4-VP

表 3 液体亜硫酸—電子供与体の電荷移動型錯合体—有機ハロゲン化合物系によるビニルモノマーの重合 (50°C)

電 子 供 与 体 化 合 物 名	(mol/l)	liq. SO ₂ (mol/l)	有 機 ハ ロ ゲ ン 化 合 物		モ ノ マ ー		重 合 率 (wt-%/hr)
			化 合 物 名	(mol/l)	化 合 物 名	(mol/l)	
pyridine	3.71	3.04	carbon tetrachloride	1.03	MMA**	2.82	17.0/3
"	"	"	—	—	MMA	"	Nil
—	—	"	carbon tetrachloride	1.03	"	"	Trace
pyridine	3.71	—	"	"	"	"	"
pyridine*	"	3.04	"	"	"	"	57.8/3
"	"	"	chloroform	1.25	"	"	5.7/3
"	"	"	dichloromethane	1.55	"	"	Nil
"	"	"	carbon tetrabromide	0.57	"	"	0.5/3
"	"	"	bromoform	1.14	"	"	53.9/3
"	"	"	trichloroacetic acid	3.36	"	"	3.2/3
pyrrole	2.79	"	carbon tetrachloride	1.03	"	"	5.8/3
2-ethylimidazole	1.98	"	"	"	"	"	Nil
2-ethyl-4-Me-imidazole	2.17	"	"	"	"	"	7.7/3
pyridine	1.59	2.53	"	5.30	styrene	2.23	19.5/20
aniline	1.41	"	"	"	"	"	2.8/20
α-picoline	1.31	"	"	"	"	"	8.9/20
o-toluidine	1.20	"	"	"	"	"	9.3/20
quinoline	1.09	"	"	"	"	"	14.2/20
MVP***	0.83	2.08	"	8.22	—	—	6.7/20
MVP	3.22	8.09	"	2.07	—	—	29.1/20
"	2.03	5.06	chloroform	6.30	—	—	2.8/20
2-VP	1.74	2.53	carbon tetrachloride	0.65	MMA	5.88	Nil
4-VP	1.81	2.08	"	0.66	"	6.03	"
poly-2-VP	0.07	2.89	"	0.74	"	3.36	9.9/5
poly-4-VP	0.06	"	"	"	"	"	13.6/5
poly-MVP	"	"	"	"	"	"	11.5/5

* ジメチルホルムアミドを 1.96 mol/l 添加, ** メタクリル酸メチル, *** 2-メチル-5-ビニルピリジン, これは電子供与体としての作用の他にこのものがモノマーとして働き SO₂ との共重合体を与える。**** 2-ビニルピリジンおよび 4-ビニルピリジン

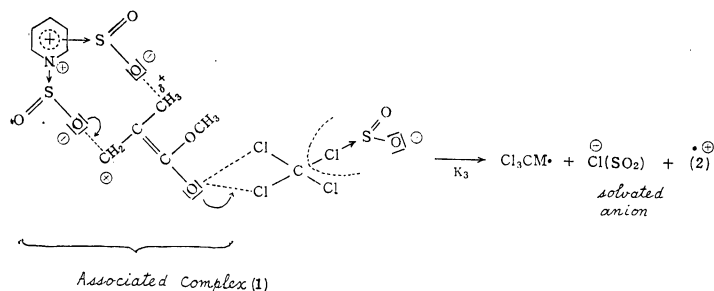


図 1 液体亜硫酸—ピリジンの電荷移動型錯合体—四塩化炭素系によって開始されるビニル重合の primary radical の生成機構

と液体亜硫酸の電荷移動型錯合体は四塩化炭素の存在下でメタクリル酸メチルやスチレンの重合を容易に開始させる。これは 2-VP がポリ-2-VP に変化したことによるイオン化ポテンシャルの変化に基づいていると考えられるが、錯合体を形成する電子供与体のイオン化ポテンシャルあるいは受容体の電子親和力の大きさと重合の開始能の定量的な関係はえられていない。

O'Driscoll ら⁵⁵⁾はメタクリル酸メチルとメタノールの

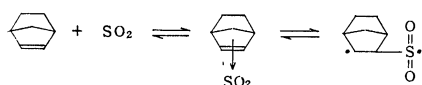
等量混合物に SO₂ をわずか 10⁻⁴ モル添加するだけで常温近く (30°C) でポリメタクリル酸メチルが 8 時間の反応時間で約 3% 程度えられることを報告している。表 4 にはメタノールの代りに他の溶媒を等量用いたときの結果を示したが、SO₂ と電荷移動型錯合体をつくりえないような溶媒 (酢酸) では重合は開始されず、またメタノール溶媒のときにはアクリル酸、アクリルア

表 4 メタクリル酸メチルと溶媒の等量混合物に SO₂ を添加したときの重合結果 (MMA, 溶媒は 2 ml ずつ, [SO₂]=10⁻⁴ mol, 30°C, 3 時間)

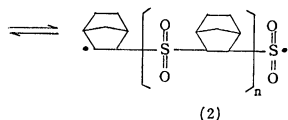
溶 媒	ポリマー (g)	極限粘度 (dl/g)
ピ リ ジ ン	0.103	3.4
ジメチルホルムアミド	0.074	4.5
ジメチルスルホキシド	0.053	6.8
メ タ ノ ー ル	0.046	6.1
ベ ン ゼ ン	0.019	5.5
酢 酸	—	—

ミド、アクリロニトリル、メチルアクリレートを重ね合せない。メタノール-SO₂系でメタクリル酸メチルとスチレンを共重合させたときには共重合体の組成がラジカル開始剤でえられる共重合体のそれと若干異なることから O'Driscoll らは典型的なラジカル機構とは考えていない。

Zutty らは^{57,58)}は bicyclo[2.2.1]hept-2-ene と液体亜硫酸を混合するだけで低温においても非常に容易に重合し 1:1 組成のポリスルホン (2) が生成することを報告している。

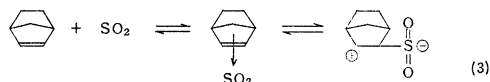


(1)



(2)

反応時間 (10 および 40 秒) で収率は変わらないが分子量がその間に増加していること, ESR スペクトルからラジカルが存在が確認できることより biradical 生長の機構を提出した。ある反応時間で反応率は変らなくとも biradical の再結合がおこるために平均の分子量は増える, というわけであるが, biradical 生長は分子内環化のために高分子量の連鎖に生長する以前に停止すると考えるのが合理的であろうし, またたとえ生長反応は biradical 的であるとしても開始の段階 ((1) の生成) は Mulliken⁵⁸⁾ の電荷移動の考え方からすれば次のようになる筈である。すなわち, ノルボルネンと SO₂ の結合にはノルボルネンのもっていた 2 個の π 電子が使われているはずで biradical が電荷移動現象で生成するということはない。したがってこの系よりラジカルが生成するのであれば (3) とノルボルネンもしくは



(3)

SO₂ との反応による生成機構を考えねばならないであろう。井本教授⁵⁹⁾は (3) の分解でできたラジカルカチオンとラジカルアニオンの間での H⁺ 移動でラジカルができるという機構を与えておられる。

著者ら⁶⁰⁾は表 5 のように, 液体亜硫酸-無水マレイン酸-スチレン系にクメン, *p*-サイメンなどの溶媒を添加するとカチオン重合が誘起されポリスチレンがえられることを見出した。重合開始の機構としては図 2 のように考えた。すなわちスチレンは無水マレイン酸と液体亜硫酸の両方に対して電子供与体として働きうるが, 液体亜硫酸を加えていないスチレン-無水マレイン酸系におい

表 5 液体亜硫酸-スチレン-無水マレイン酸系の重合に及ぼす溶媒効果 (50°C)

実験番号	添 加 溶 媒	濃 度 (mol/l)	ポリマー重合率 (wt-%/3 hr)	重合の反応中間体
96	—	—	0.6	
76	四 塩 化 炭 素	4.30	0.3	
112	ク ロ ロ ホ ル ム	5.47	0.5	
83	ベ ン ゼ ン	4.66	0.4	
78	ト ル エ ン	3.93	0.3	
79	<i>m</i> -キ シ レ ン	3.39	0.3	
80	ク メ ン	2.98	29.5	カルボニウムイオン
81	<i>p</i> -サ イ メ ン	2.50	40.1	
213	エ チ ル ベ ン ゼ ン	3.38	79.3	
214	<i>t</i> -ブ チ ル ベ ン ゼ ン	2.68	0.3	
98	ジメチルホルムアミド	5.36	0	
99	ジメチルスルホキシド	6.14	0	
93	<i>n</i> -ヘ キ サ ン	1.89	0.3	
94	シ ク ロ ヘ キ サ ン	2.22	0.3	
82	ア セ ト ニ ト リ ル	7.94	0.9	

[liq. SO₂] = 6.64, [MAnh] = 0.31, [St] = 2.06 mol/l (No. 96 をのぞく)

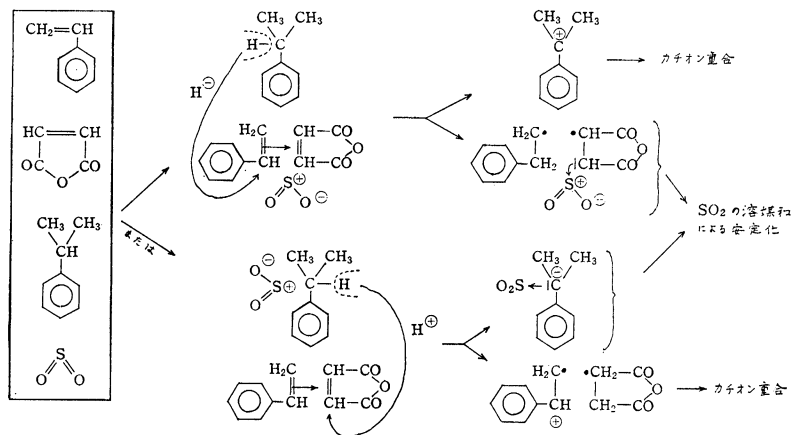


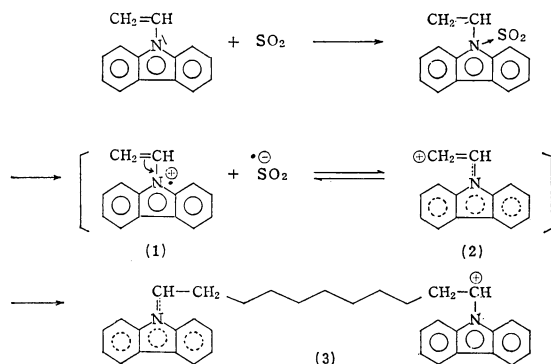
図 2 液体亜硫酸-無水マレイン酸-クメン系によって開始されるスチレンのカチオン重合の開始の機構

表 6 液体亜硫酸—無水マレイン酸—モノマー—クメン系 (50°C)

Expt. No.	liq. SO ₂ (mol/l)	MAnh (mol/l)	モノマー	(mol/l)	添加溶媒	(mol/l)	ポ リ マ ー		重合の開始様式
							収 量 (g/3 hr)	重 合 率 (wt-%/3 hr)	
66	7.21	0.99	St	1.68	ク メ ン	2.77	2.537	93.2	カチオン重合
69	7.21	0.99	AN	2.93	ク メ ン	2.77	trace		
133	7.21	0.99	MMA	1.82	ク メ ン	2.77	trace		

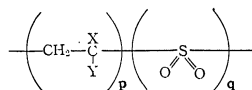
てもクメンなどを添加すると重合が起ることより（この場合はラジカル重合であるが）有効なのはスチレンと無水マレイン酸の電荷移動型錯合体であり図のように液体亜硫酸はアニオンの安定化に寄与していると考えられる。無水マレイン酸と電荷移動型錯合体をつくりえないようなビニルモノマーを用いても重合は開始されないことから（表 6）モノマーと無水マレイン酸との錯合体の形成が必要条件であることがわかる。

N-ビニルカルバゾール (N-VC) と液体亜硫酸の電荷移動型錯合体は N-VC のカチオン重合を開始させる。岡村ら⁶¹⁾はこの系の ESR スペクトル (77°K) が超微細構造のない 1 本線スペクトルを与えること、g 値が DPPH のそれとほとんど等しいことより、1 本線スペクトルを (2) または (3) のラジカルカチオンのラジカルが非局在化して安定化した構造の寄与によるものとしている。かくしてラジカルカチオンのうちのカチオンが重合を開始させるとしている。



Solomon ら⁶²⁾も同じような結果を報告している。

2. ラジカル共重合反応の Co-monomer としての液体亜硫酸 液体亜硫酸とビニル化合物をラジカル重合させると SO₂ 基をポリマーの主鎖にもつポリスルホンを与えるということは Staudinger ら⁶³⁾が液体亜硫酸とスチレンの共重合で見出した。ポリスルホンに関する紹介^{7,11,64)}もすでにいくつか出されている。ところでポリスルホンは一般に次の構造で示すことができる。エチレン、プロピレン、ブテンのようなオレフィン類では p と q の割合は 1:1 であり⁶⁵⁻⁶⁷⁾, $p \geq q$ なるポリスルホ



ンはモノマーとしてスチレン^{63,68-70)}およびその誘導体^{71,72)}, 塩化ビニル⁷³⁾, 2-メチル-5-ビニルピリジン⁵⁴⁾, p -ニトロスチレン⁷⁴⁾を用いたときにえられている。前者のタイプのポリスルホンの生成の機構として Dainton ら^{65,66)}はオレフィン（電子供与体）と液体亜硫酸（受容体）の間の電荷移動型錯合体があたかもモノマー単位のように生長段階で生長連鎖にとり込まれていく、を考慮しており動力学的取り扱いとも一致している。 $p \geq q$ のポリスルホンの生成についてはスチレンをモノマーとしたときであるが、Barb⁶⁹⁾は 1:1 の電荷移動型錯合体とフリーのスチレンの共重合を考え実験結果とも一致することを示したが、著者ら⁷⁵⁾がこの系のラジカル共重合をさらに詳細に検討した結果低温 (-20°C 以下) では $p/q=1$ になること、および錯合体の濃度が大きくなるようにスチレンと液体亜硫酸の濃度を加減すると常温近くでもやはり 1 に近いポリスルホンがえられることから、Barb

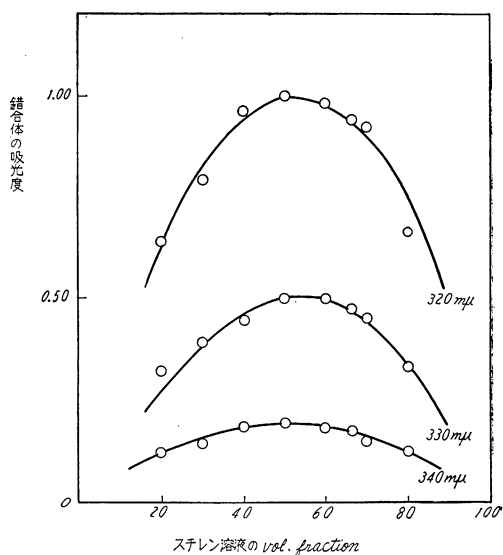
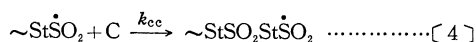


図 3 液体亜硫酸—スチレン系の連続変化法による電荷移動型錯合体 (C) の吸光度。

[lig. SO₂] = [St] = 1.80 mol/l (クロロホルム溶液), 20°C

の機構では説明できないことがわかった。すなわち、液体亜硫酸とスチレンは 1 : 1 組成の電荷移動錯合体 (図 3) をつくっていてこれが重合に入っていくこと、スチレンポリスルホンの組成が重合温度と仕込み比によって変化するの depropagation のおこりやすさが温度によって異なることおよび仕込み比によって錯合体濃度が変わるためである、と著者らは考えている。生長の過程として次の素反応を考えた。



ここで C は液体亜硫酸とスチレン (St) の 1 : 1 組成の電荷移動型錯合体であり、SO₂ のラジカルをつくるように生長連鎖末端に付加すると仮定されている。[4] 式は錯合体の self-propagation であり [5] 式は SO₂ の脱離を示す depropagation である。生長過程においてスチレンラジカルの濃度に定常状態を仮定するとスチレンポリスルホンの組成, n (共重合体中のスチレンの二酸化イオウに対するモル比), は次式で与えられる。

$$n = \left(\frac{\text{St}}{\text{SO}_2} \right)_{\text{in copoly}} = 1 + \frac{k_d}{k_{cc}[\text{C}]} \cdots \cdots [7]$$

この関係をプロットしたのが図 4 であり実験結果を比較的広い温度範囲にわたって満足している。これと全く同様の関係は 2-メチル-5-ビニルピリジンの場合にも見

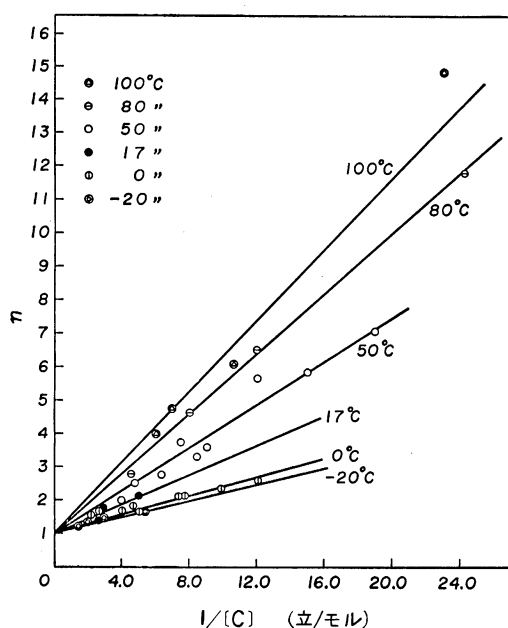
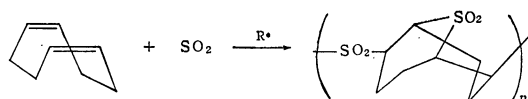


図 4 (7) 式のプロット

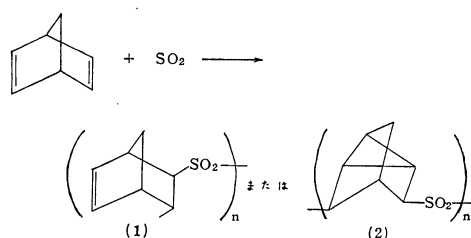
出されている。 $p=q$, $p \geq q$ のポリスルホンの生成にはこのように液体亜硫酸と電子供与性モノマーとの間の電荷移動型錯合体が関与しているということはほぼ間違いないことと思われるが、しかしこれらはいずれの場合も速度論的な取り扱いからの裏付けであって間接的証明という感はまだぬがれない。スチレンと無水マレイン酸, *p*-ジオキセンと無水マレイン酸の共重合反応における場合も同じように錯合体の関与が考えられている⁷⁶⁾。

ところで Snow ら⁷⁷⁾はポリスルホンの生成過程においてある温度以上では重合反応はおこらない、という ceiling temperature (T_c) を見出し、これは Dainton ら⁶⁷⁾によって体系化された。ポリスルホンの合成を取り扱う場合この現象は重要な意義をもつが、すでに紹介^{7,64)}されているので省略する。

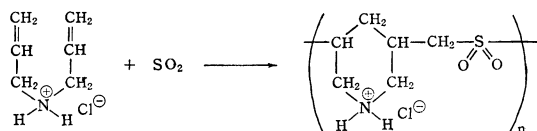
ポリスルホンはビニル系モノマーと液体亜硫酸のラジカル反応からえられるのみでなく環状オレフィンと液体亜硫酸からもつくられる。シクロペンテン⁷⁸⁾、シクロヘキセン⁷⁹⁾のポリスルホンは古くから知られている。*cis*, *cis*-1, 5-シクロオクタジエンと液体亜硫酸はラジカル開始剤によって環化をともなった transannular 型の生長



を行なうが二重結合 1 個に対して SO₂ が 1 個導入されている。また、ノルボルナジエンと SO₂ のラジカル反応⁸²⁾からは次の 2 つの構造のものがえられるが、塩化ニッケルの 6 水塩からは (1) が、過酸化水素からは (2) が



主としてえられている。また、鎖状ジオレフィン、たとえばジアルカンモニウムヒドロクロライドと SO₂ のラジカル共重合⁸³⁾からは環化重合物がえられている。炭



素数の比較的多い鎖状ジオレフィンでは三次元化しやすく溶媒に溶けるようなポリマーをえがきたいが、六員環の

ように安定な環形成が期待できるジオレフィンを使い低いモノマー濃度や重合温度も適当に選ぶと環化重合物がえられる。

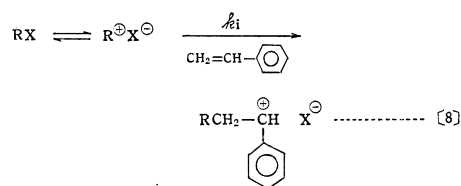
また、液体亜硫酸を含む三成分のラジカル共重合⁸⁴⁻⁸⁶⁾も行なわれており、三成分共重合体の組成比の解析からも液体亜硫酸を含むラジカル反応では液体亜硫酸と電子供与性モノマーの間の電荷移動型錯合体がポリスルホンの生成に直接関与しているという結果がえられるが、三成分共重合については最近紹介⁸⁷⁾されているので省略する。一方、電荷移動型錯合体を液体亜硫酸との間でつくりえないようなモノマー、たとえばアクリロニトリル^{88, 90, 91)}やメタクリル酸メチル⁹²⁾を液体亜硫酸とラジカル共重合させてもえられるものはホモポリマーであり、このときにはしたがって液体亜硫酸は溶媒的な作用しかしていないことになる。

3. カチオン重合溶媒としての液体亜硫酸 液体亜硫酸をビニル重合の溶媒として使用する場合は主としてカチオン重合反応について考慮すればよい。ラジカル重合の場合もさきに述べたようにポリスルホンをつくらないアクリロニトリルやメタクリル酸メチルの重合の場合には液体亜硫酸を溶媒として取り扱えばよいのであるからこのときには溶媒としての効果は当然考慮すべきであるが、著者らがえてきた結果から判断するとベンゼンやニトロベンゼン中のこれらモノマーのラジカル重合と見かけ上大差はない。ラジカル重合においては溶媒の誘電率の影響は皆無に等しいという結論が一般的に受け入れられており、したがって溶媒の効果があるとすればモノマー、ポリマーなど溶質の溶解度の問題と生長連鎖ラジカルの連鎖移動剤——分子量の低下をもたらす——としての効果であるが、著者らの結果ではポリアクリニトリルの分子量がベンゼン中でえたそれと比らべて著るしく異なるということはないし、ポリマーの溶解度も一般有機溶媒中のそれと見かけ上は変わらない。これらのことより結論としてラジカル重合においては溶媒としての液体亜硫酸の効果はとくにないといえる。

カチオン重合の溶媒として液体亜硫酸を用いる場合、低分子の有機反応を行なわしめるときと同様液体亜硫酸が非プロトン溶媒であってプロトンとの親和性が非常に小さいこと、およびイオン化能が大きい溶媒であるということが大きな利点となる。カチオン重合反応は一般にはベンゼン、四塩化炭素、ニトロベンゼンといった有機溶媒が使われており液体亜硫酸という無機溶媒中のカチオン重合は特異な存在であるが、これは有機化合物をも非常によく溶解することにもよっている。液体亜硫酸中のカチオン重合の特徴をまず概観してみると、スチレン

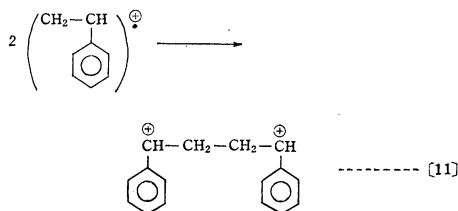
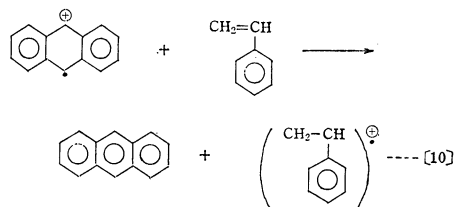
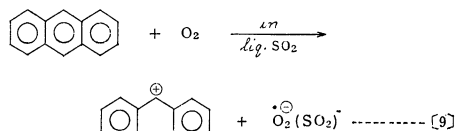
をモノマーとし、塩化アルミ、四塩化スズ、三フッ化ホウ素エーテル錯合体などのルイスの酸をカチオン重合の触媒とした場合についてであるが、(1) 触媒濃度を 10^{-2} ルモ/立以上で用いるといわれる“flash polymerization”がおこり瞬間的に重合は完結し反応率も 100% 近くに達する⁹²⁾。(2) 全重合反応速度は液体亜硫酸濃度を大きくすると非常に早くなる⁹³⁾。これはカチオン共重合反応についても見出されている⁹³⁾。(3) 分子量も液体亜硫酸濃度とともに大きくなり、分子量の均一性の尺度である重量平均と数平均の比 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) は比較的 1 に近く、単分散的なポリスチレンがえられてくる⁹⁰⁾。(4) 液体亜硫酸と電荷移動型錯合体をつくるような溶媒、たとえばベンゼン、トルエン、アニソールなどを加えると見かけの重合速度と分子量は低下する⁹⁴⁾。ところで、イオン重合の場合、重合の各素反応(開始、生長、停止、連鎖移動の各段階)の速度定数を求めることが容易でないので、液体亜硫酸よりも誘電率の大きい(たとえばニトロベンゼン)溶媒中のカチオン重合の各素反応の速度定数と比較することはできないけれども、液体亜硫酸中とニトロベンゼン中の見かけの速度や分子量の大きさを比較してみると、液体亜硫酸中のカチオン重合でえられるこれらの特徴は液体亜硫酸の誘電率の大きさだけでは説明できないし、また触媒が液体亜硫酸中ではイオン化されやすいからということのみでは説明できない。すなわち、これらの効果の他に、液体亜硫酸の溶媒和——アニオンに主として溶媒和しカルボニウムイオンへのそれは非常に小さいであろう——を考慮に入れる必要がある。各素反応についてこれらの点をもう少し詳しくみてみることにする。

開始反応、これは〔8〕式に示すように触媒(RX)がイオン化され、モノマーとの反応の後カルボニウムイオン



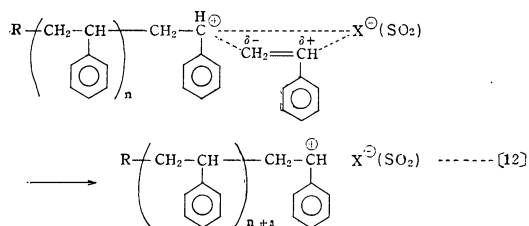
を与える反応段階であるが、一般有機溶媒中ではモノマーのカチオン重合を開始させないようなアルキルやアラルキルのハライド(benzyl chloride, α -phenethyl chloride, n -butyl chloride など)⁹⁵⁾あるいはアシルハライド(*iso*-butyryl chloride および bromide, acetyl chloride など)⁹⁶⁾でも液体亜硫酸中ではスチレンの重合を行なわしめることから、開始反応においては液体亜硫酸の持っている大きなイオン化能が主たる効果を及ぼしてい

と思われる。しかし触媒系がことなると液体亜硫酸の他の要素も重要になってくる。戸倉教授らはアントラセンと酸素の組合せが液体亜硫酸中ではスチレンの重合を開始させることを見出している⁹⁷⁾。開始機構としては〔9〕～〔11〕が与えられているがこれは Szwarc 教授らの“living type”の重合⁹⁸⁾に類似している。ところで、このような組合せで重合が開始しうするためには電子供与体であるアントラセンから受容体である酸素への電子移動



が起らねばならないわけであるが、電子を受け取った方の酸素のラジカルアニオンが液体亜硫酸の溶媒和を受けて安定化しうるところに重合が誘起される素地が生じるのである。したがってこの組合せによる開始では溶媒和力が効いていることになる。

生長反応、これは生長連鎖末端のカルボニウムイオンへのモノマーの親核的攻撃、〔12〕式であるが、対アニオン ($\text{X}^{\ominus}$) との間へ付加していく機構が一般に考えられて



いるが、液体亜硫酸の溶媒和を考えると対アニオンへの溶媒和の方がずっと大きいであろうし、また一般によく使われるベンゼン中におけるカルボニウムイオンと比

較すればカルボニウムイオンの受ける溶媒和は液体亜硫酸中では非常に小さいと考えられる。それ故に生長反応の速度定数もカルボニウムイオンが反応性に富むが故に他溶媒中のそれよりも大きいであろうという推測が容易にできる。開始反応の速度定数, k_i , も大きいと考えることは先きに述べたが, k_i と k_p の大きさをくらべてみると分子量分布が sharp である ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が 1 に近いこと) ことより $k_i \gg k_p$ という結論をうる事ができる。したがって液体亜硫酸中における k_i というのは一般有機溶媒中のそれよりもずっと大きいことになるが、この結果は表 2 に示したトリチルクロライドなどのイオン化の反応の速度定数値から類推すれば納得のいくことである。

停止反応は対アニオンとカルボニウムイオンの再結合もしくは生長末端のモノマー単位の β 位の水素の引き抜きによって起るとされているが、前者の型式は対アニオンが溶媒和を受けて安定化しており、後者もまたプロトンとして水素を引き抜くもの(対アニオンもしくは溶媒)が安定化していると考えられるのでこの型式も他溶媒中のそれに比べて小さいであろう。このことは分子量が液体亜硫酸中では非常に大きいことによって裏付けしうるし、また分子量が大きいということはカルボニウムイオンが溶媒である液体亜硫酸へ連鎖移動しにくいことをも示唆している。このように液体亜硫酸はカチオンを経由する反応を行なわしめるのに有利な溶媒であるが、同じことは低分子の有機反応^{7,9)}についてもいえる。

これらの反応の他に液体亜硫酸中におけるビニル化合物の放射線による重合反応も多数報告⁹⁹⁻¹⁰¹⁾されている。

以上、液体亜硫酸の溶媒としての一般的な性質を述べた後、ビニル重合を通じてその特徴をやや詳細に述べたつもりである。紙面の都合および重複をさける意味もあって低分子の有機化合物の反応については全く触れなかったがその方は戸倉教授の総説を見られることをおすすめします。

(昭和 42 年 8 月 23 日受理)

文 献

- 1) P. Walden, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **35** 2018 (1902)
- 2) P. Walden, M. Centnerszwer, *ibid.* **32** 2862 (1899); *Z. phys. Chem.* **39** 513 (1902); *Z. anorg. Chem.* **30** 145 (1902); *ibid.* **30** 179 (1902); *Z. phys. Chem.* **42** 432 (1903)
- 3) G. Jander, “*Die Chemie in Wasserähnlichen Lösungsmitteln*” p. 209, Springer-Verlag, Berlin (1946)
- 4) L.F. Audrieth, J. Kleinberg, “*Non-aqueous Solvents*” p. 210, Wiley, New York (1953)
- 5) Gmelin’s “*Handbuch der Anorganische Chemie*”

- mie" System No. 9, Vol. B-1, p. 208, Verlag Chemie, Weinheim (1953)
- 6) P.J. Elving, J.M. Markowitz, *J. Chem. Educ.* **37** 75 (1960)
 - 7) 戸倉, 東北大学非水研報告 **8** 85 (1959)
 - 8) 戸倉, 化学と工業 **15** 32 (1962)
 - 9) 戸倉, 有合化 **21** 598 (1963)
 - 10) N.N. Lichtin, "Progress in Physical Organic Chemistry" Vol. 1, p. 75 Wiley, New York (1963)
 - 11) 松田, 高分子 **13** 88 (1964)
 - 12) T.C. Waddington, "Non-aqueous Solvent System" p. 253, Academic Press, London (1965)
 - 13) D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* **22** 904 (1954)
 - 14) G.E. Crable, W.V. Smith, *ibid.* **19** 502 (1951)
 - 15) M.H. Sirvetz, *ibid.* **19** 938 (1951)
 - 16) W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 200** 409 (1950)
 - 17) A.L. Vierk, *Z. anorg. Chem.* **261** 279 (1950)
 - 18) W.F. Giauque, C.C. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 1389 (1938)
 - 19) G.P. Luchinskii, *J. phys. Chem. (Moscow)* **12** 280 (1938)
 - 20) J.A. Moede, C. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **17** 852 (1949)
 - 21) 畑, 絹巻, *Nature* **203** 1378 (1964)
 - 22) A. Tramer, "Bull. Acad. Polon. Sci." Cl. III, **5** 501, 509 (1957)
 - 23) 松田, 平山, *J. Polymer Sci.* **A-1** 印刷中
 - 24) K.R. Hoffman, C.A. Vander Werf, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 997 (1946)
 - 25) D. Booth, F.S. Dainton, K.J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.* **55** 1293 (1959)
 - 26) N.N. Lichtin, R.E. Weston, J.D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4715 (1952)
 - 27) 永井, 寺内, 戸倉, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 868 (1966)
 - 28) L.J. Andrews, R.M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 4169 (1951)
 - 29) P.A.D. Maine, *J. Chem. Phys.* **26** 1036, 1042, 1049 (1957)
 - 30) W.G. Barb, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 212** 66 (1952)
 - 31) 松田, 高橋, 戸倉, *J. Polymer Sci.* **A-1** 投稿準備中
 - 32) 松田, 平山, *ibid.* 投稿準備中
 - 33) E.R. Lippincott, F.E. Welsh, *Spectrochimica Acta.* **17** 123 (1961)
 - 34) H.S. Booth, D.R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **64** 2198 (1942)
 - 35) A.B. Burg, J.H. Bickerton, *ibid.* **67** 2261 (1945)
 - 36) E.E. Aynsley, R.D. Peacock, P.L. Robinson, *Cgem. & Ind.* **1951** 1117
 - 37) P.A. Bond, W.E. Belton, *J. Am. Chem. Soc.* **67** 1691 (1945)
 - 38) G. Jander, K. Wickert, *Z. Phys. Chem.* **A 178** 57 (1936)
 - 39) K. Wickert, G. Jander, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **70 B** 251 (1937)
 - 40) L.C. Bateman, E.D. Hughes, C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1944** 243
 - 41) T.H. Norris, *J. Phys. Chem.* **63** 383 (1959)
 - 42) R.M. Fuoss, *J. Chem. Educ.* **32** 527 (1955)
 - 43) K. Ziegler, H. Wollschitt, *Ann.* **479** 90 (1930)
 - 44) C.R. Witschonke, C.A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2472 (1947)
 - 45) E. Price, N.N. Lichtin, *Tetrahedron Letters* No. 18, 10 (1960)
 - 46) N.N. Lichtin, P.D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 5530 (1951)
 - 47) E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 3253, 3261, 3267 (1958)
 - 48) 戸倉, 多田, 増淵, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 1812 (1961)
 - 49) 戸倉, 近藤, *ibid.* **36** 200 (1963); **37** 133 (1964); **39** 1230 (1966)
 - 50) 松田, 飯野, 中川, 山崎, 戸倉, 工化 **69** 118 (1966)
 - 51) R.D. Snow, F.E. Frey, *Ind. Eng. Chem.* **30** 176 (1938)
 - 52) W.W. Crough, J.E. Wicklatz, *ibid.* **47** 160 (1955)
 - 53) R.C. Schulz, A. Banihaschemi, *Makromol. Chem.* **64** 140 (1963)
 - 54) 松田, 石下, *J. Polymer Sci.* **A-1** 投稿準備中
 - 55) P. Ghosh, K.F. O'Driscoll, *Polymer Letters* **4** 519 (1966)
 - 56) N.L. Zutty, C.W. Wilson III, *Tetrahedron Letters* **30** 2181 (1963)
 - 57) N.L. Zutty, C.W. Wilson III, G.H. Porter, D.C. Priest, C.J. Whitworth, *J. Polymer Sci.* **A 3** 2781 (1965)
 - 58) R.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 811 (1952)
 - 59) 井本, 高分子 **15** 789 (1966)
 - 60) 松田, 阿部, 第16回高分子年次大会(東京, 1967)で発表 *J. Polymer Sci.* **B** 印刷中
 - 61) K. Tuji, K. Takakura, M. Nishi, K. Hayashi, S. Okamura, *J. Polymer Sci.* **A-1, 4** 2028 (1966)
 - 62) O.F. Solomon, N. Cobianu, V. Kucinski, *Makromol. Chem.* **89** 171 (1965)
 - 63) H. Staudinger, B. Ritzenthaler, *Ber.* **68** 455 (1935)
 - 64) 箕浦, 中嶋, 化学工業 **17** 240, 365, 479 (1966)
 - 65) F.S. Dainton, K.J. Ivin, *Proc. Roy. Soc.* **A 212** 96, 207 (1952)
 - 66) G.M. Bristow, F.S. Dainton, *ibid.* **A 229** 509, 525 (1955)
 - 67) F.S. Dainton, K.J. Ivin, *Quart. Revs.* **12** 61 (1958)
 - 68) F.J. Glavis, L.L. Ryden, C.S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 707 (1937)
 - 69) W.G. Barb, *Proc. Roy. Soc.* **A 212** 66, 177

- (1952)
- 70) 戸倉, 松田, 工化 **64** 501 (1961)
- 71) 戸倉, 松田, 小川, *J. Polymer Sci.* **A 1** 2965 (1963)
- 72) 戸倉, 松田, 荒川, *ibid.* **A 2** 3355 (1964)
- 73) C.S. Marvel, F.J. Glavis, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 2622 (1938)
- 74) 飯野, 大塚, 戸倉, 工化 **69** 115 (1966)
- 75) 松田, 高橋, 戸倉, 未発表
- 76) 岩月, 山下, *Makromol. Chem.* **89** 209 (1965)
- 77) R.D. Snow, F.E. Frey, *Ind. Eng. Chem.* **30** 176 (1938); *J. Am. Chem. Soc.* **65** 2417 (1943)
- 78) O. Pipik, *Bull. Sci. U.S.S.S., Classe Sci. math. not Sir. Chim.* **1938** 1097; *C.A.* **33** 7280 (1939)
- 79) D.S. Frederick, L.L. Ryden, C.S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* **56** 1815 (1934)
- 80) A.H. Frazer, W.P. O'Neill, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2613 (1963)
- 81) A.H. Frazer, *J. Polymer Sci.* **A 2** 4031 (1964)
- 82) R.J. Alexander, J.R. Doyle, *J. Polymer Sci.* **B 1** 625 (1963)
- 83) 原田, 片山, *Makromol. Chem.* **90** 177 (1966); *Belg. P.* 664427 (May 17, 1965)
- 84) 松田, 飯野, 戸倉, *ibid.* **52** 98 (1962)
- 85) 伊藤, 林, 三枝, 古川, 工化 **65** 703, 1634, 1878 (1962)
- 86) A.H. Frazer, *J. Polymer Sci.* **A 3** 3699 (1965)
- 87) 岩月, 山下, 化学 **22** 657, 750 (1967)
- 88) 戸倉, 松田, 矢崎, *Makromol. Chem.* **42** 108 (1960)
- 89) 松田, 飯野, 戸倉, *ibid.* **65** 232 (1963)
- 90) 松田, 阿部, 戸倉, *J. Polymer Sci.* **A 2** 3877 (1964)
- 91) 松田, 戸倉, *ibid.* **A 2** 4281 (1964)
- 92) 浅見, 戸倉, *J. Polymer Sci.* **42** 545, 553 (1960); 戸倉, 松田, 根岸, 工化 **64** 1502 (1961)
- 93) 松田, 大島, 戸倉, *J. Polymer Sci.* **A 2** 4271 (1964)
- 94) 戸倉, 松田, 渡辺, *J. Polymer Sci.* **62** 135 (1962)
- 95) 戸倉, 河原, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 1902 (1962)
- 96) 戸倉, 河原, 渡辺, *ibid.* **36** 760 (1963)
- 97) 戸倉, 永井, 園山, *Tetrahedron Letters* No. 17, 1145 (1965)
- 98) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 2656 (1956)
- 99) 伊藤, 九里他, 工化 **68** 1117 (1965); **69** 531, 535, 538, 1066 (1966)
- 100) 藤岡, 篠原, 林, 工化 **69** 330, 334, 736 (1966)
- 101) L. Yeminand, J.J. Martin, *Am. Chem. Soc. Div. Polymer Chem. Preprints* **5** (2) 923 (1964)
-