

# アニオンテロメリゼーション VIII. パラメーター $pK_a(i)$ と $pK_a(p)$ の近似値とそれによって表現される アニオンテロメリゼーションの条件の妥当性

Anionic Telomerizations. VIII.

Approximate Evaluation of the Parameters  $pK_a(i)$  and  $pK_a(p)$ , and Applicability of the Conditions for Anionic Telomerizations

妹 尾 学\*・田 中 貞 良\*・浅 原 照 三\*

Manabu SENŌ, Sadayoshi TANAKA and Teruzo ASAHARA

われわれは前報<sup>1)</sup>で、水素化合物の平衡酸性度の概念を用いて、モノマーのアニオン重合性を特徴づける二つのパラメーター  $pK_a(i)$  と  $pK_a(p)$  を定義し、これを用いてアニオンテロメリゼーションの条件を決めることができることを報告した。

本報では、McEwen<sup>2)</sup> によって決定された  $pK_a$  値を尺度として、いくつかのモノマーの  $pK_a(i)$  と  $pK_a(p)$  を推定し、その数値を用いて前報で報告したアニオンテロメリゼーションの条件を実際の系に対して適用した結果について報告する。

## 1. きわめて弱い酸の酸性度

平衡酸性度の概念によるきわめて弱い酸の酸強度についての研究は、Conant ら<sup>3)</sup>、McEwen<sup>2)</sup>、Streitwieser ら<sup>4),5)</sup> によって行なわれている。この報告では McEwen によって決定された  $pK_a$  値を用いることにする。McEwen の決定した  $pK_a$  値の表にいくつかの化合物の値を追加したものを表 1 に示す。

## 2. モノマーのアニオン重合性を特徴づける パラメーター $pK_a(i)$ と $pK_a(p)$ の値

平衡酸性度の場合と同様に、 $pK_a(i)$  と  $pK_a(p)$  の値も、厳密にいうと、溶媒、温度、対イオンの種類、アニオンの濃度などの因子に依存していると考えられる。その上、これらのパラメーターを決定する際に尺度として用いる  $pK_a$  値の実測データは二、三の限られた条件で測定されたものがあるにすぎない。したがって、現在のところ  $pK_a(i)$  と  $pK_a(p)$  の正確な値を決定することはできない。しかしながら、 $pK_a(i)$  と  $pK_a(p)$  のおおよその値を推定し、その妥当性と有用性について検討することは意義があると考えられる。

表 1 水素化合物の  $pK_a$ 

水 素 化 合 物	$pK_a$
メチルアルコール	16
シクロペンタジエン	16
ピロール	16.5
ベンジルアルコール	18
エチルアルコール	18
ベンズヒドロール	18
イソプロピルアルコール	18
トリフェニルカルビノール	19
第三ブチルアルコール	19
第三アミルアルコール	19
メントール	19
アセトフェノン	19
フェニルフルオレン	21
$\alpha$ -ナフチルフルオレン	21
フェニルアセチレン	21
インデン	21
ジフェニルアミン	23
フルオレン	25
アセチレン	26
アニリン	27
カトルイジン	27
$\beta$ -アニシジン	27
キサントイン	29
フェニルキサントイン	29
ジフェニルビフェニルメタン	31
トリフェニルメタン	33
ジフェニル- $\alpha$ -ナフチルメタン	34
ジフェニルメタン	35
ジフェニルメチルエチレン	36
アンモニア	36
クメン	37
トルエン	37
シクロプロパン	39
エタン	42

$pK_a$  値の精度は  $\pm 1 \sim 2 pK_a$  単位と推定される。

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研 究 速 報

ある特定の条件下における  $pK_a(i)$  は、ごく弱い酸と見做される水素化合物の共役塩基を  $pK_a$  の異なる一連の水素化合物について作り、アニオン重合するモノマーの開始反応を引起すか否かを調べることによって決定される。Wooding ら<sup>6)</sup>は、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレンおよびブタジエンについてそのような実験を行ない表にまとめた。その結果によると、たとえばスチレンとブタジエンについての  $pK_a(i)$  は、エーテルを溶媒とする場合  $27 < pK_a(i) < 29$  であり、液体アンモニアを溶媒とする場合は  $27 \leq pK_a(i)$  であることがわかる。また Wegler ら<sup>7)</sup>の結果や、われわれ<sup>8),9)</sup>の結果によると、アニリン、トルイジン、アニシジンなどはスチレンと反応するから、やはり  $27 \leq pK_a(i)$  である。

ある特定の条件下での  $pK_a(p)$  は、 $pK_a$  の異なる水素化合物 RH を共存させた一連の重合実験を行ない、反応生成物を解析することによって決定される。リビングポリマーを生成するモノマーについては、リビングポリマーと一連の水素化合物を反応させてその平衡を調べることにより  $pK_a(p)$  を決定することもできる。実際、われわれは THF 中でスチレンのリビングポリマーを合成し、これと一連の水素化合物との反応を可視スペクトルなどの方法で調べた<sup>10)</sup>。

すでに指摘したように、厳密にいうと、 $pK_a$  自身も、 $pK_a(i)$  と  $pK_a(p)$  も、測定条件や反応条件によって異なる値を取ると考えられる。しかしながら、現在の段階では、統一された条件下での実験値は得られていないので、 $pK_a$  値としては McEwen の決定した値を用い、アニオンテロメリゼーションを行なわせるときの反応条件の相違を無視して、文献およびわれわれの実験結果より  $pK_a(i)$  と  $pK_a(p)$  の値を近似的に求めた。その結果を表 2 に掲げる。

表 2 パラメーター  $pK_a(i)$  と  $pK_a(p)$  の値

モノマー	$pK_a(i)$	$pK_a(p)$
エチレン	32~35	41~43
プロピレン		
$\alpha$ -オレフィン		
ブタジエン	28~30	37~39
イソプレン		
スチレン	27~29	36~37
<i>o</i> -メチルスチレン		
<i>m</i> -メチルスチレン		
<i>p</i> -メチルスチレン		
$\alpha$ -メチルスチレン		
アクリル酸メチル	16~20	18~21
メタクリル酸メチル		
メタクリロニトリル	14~15	22~24
アクリロニトリル	13~14	20~21

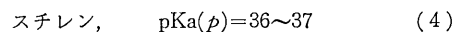
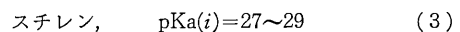
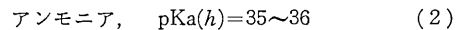
3. パラメーター  $pK_a(i)$  と  $pK_a(p)$  によって表現されるアニオンテロメリゼーションの条件の妥当性

表 2 に示した  $pK_a(i)$  と  $pK_a(p)$  を用いて実際のアニオンテロメリゼーションを考察する。前報<sup>1)</sup>で報告したように、アニオンテロメリゼーションの条件は次の不等式 (1) が成立することである。

$$pK_a(i) \leq pK_a(h) \leq pK_a(p) \quad (1)$$

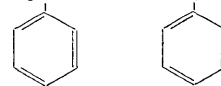
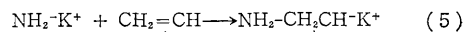
ただし、 $pK_a(h)$  は共存する水素化合物の  $pK_a$  である。

例 1. カリウムアミドを触媒とする液体アンモニア中でのスチレンの重合<sup>11)</sup>

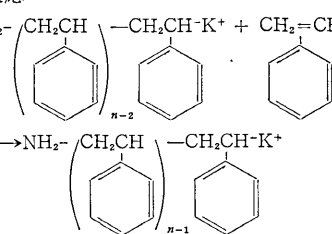
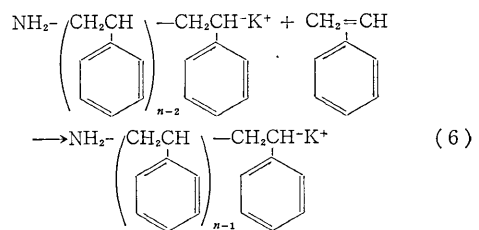


(2), (3) および (4) の値は不等式 (1) を満足させる。したがって、アンモニアをテロゲンとしスチレンをタクソゲンとするアニオンテロメリゼーションが起こる。Higginson ら<sup>11)</sup> は分子量が  $1 \sim 8 \times 10^3$  程度の生成物を得、この反応について次のような反応機構を提出している。

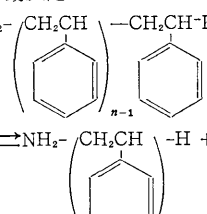
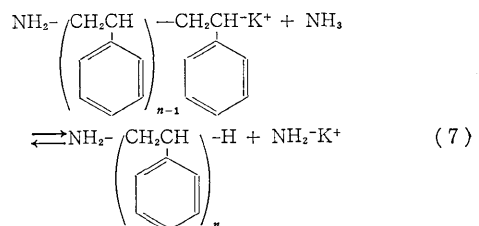
開始反応



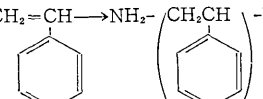
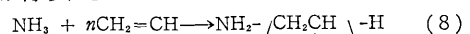
成長反応



連鎖移動反応



(5), (6) および (7) 式を辺々加え合わせると次のような式が得られる。



すなわちテロメリゼーションの式である。この反応では

## 研究速報

液体アンモニアが溶媒であると同時にテロージェンとなっている。

例 2. 金属ナトリウムを触媒とするトルエン-テトラヒドロフラン混合溶媒中でのブタジエンの重合<sup>12)</sup>

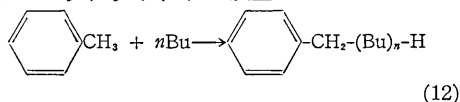
トルエンがテロージェンとして、ブタジエンがタクソージェンとして反応する。パラメーターの値は次のとおりで

$$\text{トルエン, } pK_a(h)=36\sim37 \quad (9)$$

$$\text{ブタジエン, } pK_a(i)=28\sim30 \quad (10)$$

$$\text{ブタジエン, } pK_a(p)=37\sim39 \quad (11)$$

あり、やはり不等式 (1) が成立している。



Bu: ブタジエンまたはブタジエン単位

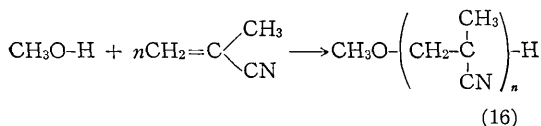
例 3. アルカリ金属アルコキッドを触媒とするメタノール存在下、ジメチルホルムアミド中でのメタクリロニトリルの重合<sup>13)</sup>

この反応ではメタノールがテロージェン、メタクリロニトリルがタクソージェンである。下に示すパラメーターについて、不等式 (1) が成立している。

$$\text{メタノール } pK_a(h)=16 \quad (13)$$

$$\text{メタクリロニトリル } pK_a(i)=14\sim15 \quad (14)$$

$$\text{メタクリロニトリル } pK_a(p)=22\sim24 \quad (15)$$



以上の例からも明らかのように、前報<sup>1)</sup>で報告したアニオンテロメリゼーションの条件によって実際の現象が良く説明される。pKa(h), pKa(i) および pKa(p) を求めたときの条件の違いを無視しているにもかかわらず、実際の反応にこの条件を合理的に適用できることは注目すべきことであると考えられる。

(1971年5月17日受理)

## 文献

- 1) 浅原, 妹尾, 田中, 生産研究, **23**, 304 (1971)
- 2) W.K. EcEwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1124 (1936)
- 3) J.B. Conant and G.W. Wheland, *ibid.*, **54**, 1212 (1932)
- 4) A. Streitwieser, Jr., J.H. Hammons, E. Ciuffarin and J.I. Brauman, *ibid.*, **89**, 59 (1967)
- 5) A. Streitwieser, Jr., B. Ciuffarin and J.H. Hammons, *ibid.*, **89**, 63 (1967)
- 6) N.S. Wooding and W.C.E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 774
- 7) R. Wegler and G. Pieper, *Chem. Ber.*, **83**, 1 (1950)
- 8) T. Asahara, M. Senō and S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 469 (1970)
- 9) T. Asahara, M. Senō, S. Tanaka and M. Akiyama, *Bull. Jap. Petrol. Inst.*, **13**, 61 (1971)
- 10) 未発表
- 11) W.C.E. Higginson and N.S. Wooding, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 760
- 12) S. Kume, A. Takahashi, G. Nishikawa, M. Hatano and S. Kambara, *Makromol. Chem.*, **84**, 137 (1965)
- 13) B.A. Feit, J. Wallach and A. Zilka, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4743 (1964)

