

アニオンテロメリゼーション IX. アミンの酸性度とテローゲンとしての反応性

Anionic Telomerizations. IX.
Acidity of Amines and their Reactivities as a Telogen

田中 貞良*・浅原 照三*・妹尾 学*

Sadayoshi TANAKA, Teruzo ASAHARA and Manabu SENŌ

われわれは、アルカリ金属の存在下で種々のアミンをテローゲンとしスチレンをタクソージンとしてアニオンテロメリゼーションを行ない多くの新しいテロマーを合成した^{1)~4)}。また、酸-塩基の概念を用いてアニオンテロメリゼーションを考察することにより、この反応が起こる条件を設定し⁵⁾、実際の反応がその条件によってきわめて良く説明されることを示した⁶⁾。

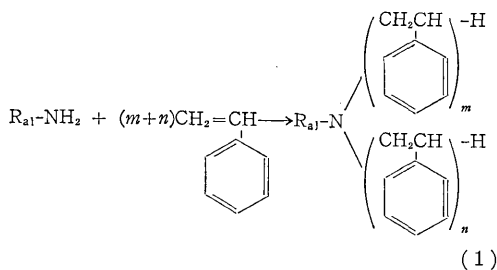
本報では、われわれの行なったアミンとスチレンのアニオンテロメリゼーションにおけるアミンの反応性をその酸性度にもとづいて検討した結果を報告する。

1. アミンとスチレンの反応によって得られるテロマー

アミンをテローゲンとしスチレンをタクソージンとするアニオンテロメリゼーションによってわれわれが得たテロマーを、アミンの種類にしたがってまとめると次のようになる。

(1) 脂肪族第1アミンより導かれるテロマー

この反応の一般式は次のように表わすことができる。

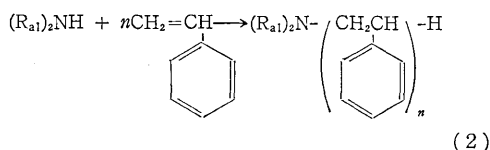


ただし、 R_{a1} は脂肪族の基を表わすものとする。

使用した脂肪族アミンは、 n -ブチルアミン、 s -ブチルアミン、 t -ブチルアミンおよびイソブチルアミンであり、それぞれの反応生成物から減圧蒸留によって、 $m=1$ がかつ $n=0$ のテロマー、 $m=n=1$ のテロマーならびに $m=2$ がかつ $n=1$ のテロマーを単離することができた。反応混合物あるいは蒸留残留物の液体クロマトによると、上の三つのテロマー以外に、 $m+n \geq 4$ に相当するテロマー同族体が含まれていると推定される⁷⁾。

(2) 脂肪族第2アミンより導かれるテロマー

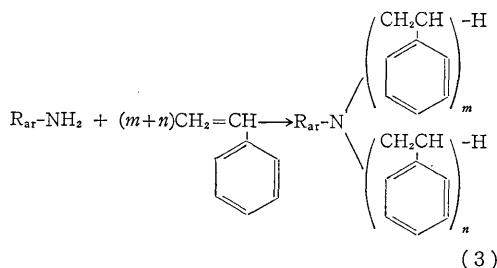
この反応の一般式を示す。



テローゲンとして用いたアミンは、ジエチルアミン、 β - n -プロピルアミン、 β - n -ブチルアミンおよびジイソブチルアミンである。これらの反応生成物から減圧蒸留により、 $n=1, 2, 3$ に相当するテロマーが単離された²⁾が、液体クロマトによると蒸留残渣中には $n=4, 5, 6, \dots$ に相当する高級テロマーが認められた⁷⁾。

(3) 芳香族第1アミンより導かれるテロマー

この反応は次の一般式で表わされる。



ただし、 R_{ar} は芳香族の基を意味するものとする。

芳香族第1アミンとして、アニリン、 o -トルイジン、 m -トルイジン、 p -トルイジン、2,4-キシリジン、2,5-キシリジン、3,4-キシリジン、 o -アニシジン、 m -アニシジン、 p -アニシジン、 o -フェネチジン、 m -フェネチジン、 p -フェネチジン、2-メトキシ-5-メチルアニリンおよび2,5-ジメトキシアニリンを用いた。いずれのアミンの反応混合物からも減圧蒸留により、 $m=1$ がかつ $n=0$ に相当するテロマーが単離されたが、 $m=n=1$ に相当するテロマーはほとんどできず蒸留残渣もほとんどなかった^{3), 4), 7)}。

(4) 芳香族第2アミンより導かれるテロマー

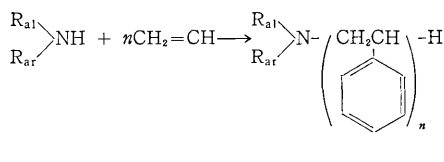
芳香族第2アミンの一つであるジフェニルアミンからはテロマーが得られなかった⁷⁾。

(5) 脂肪族および芳香族の置換基を有する第2アミンより導かれるテロマー

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

この反応の一般式を次に示す。

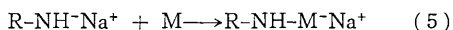


テローゲンとして用いたアミンは、N-メチルアニリンおよび N-エチルアニリンである。その反応生成物から減圧蒸留により、 $n=1$ に相当するテロマーが単離された。 $n \geq 2$ に相当するテロマーはほとんど認められず、蒸留残渣はごくわずかであった。

2. テロマーの生成反応

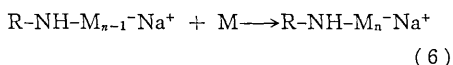
第1アミンをテローゲンとするスチレンのアニオンテロメリゼーションの主な素反応を下に示す。

開始反応

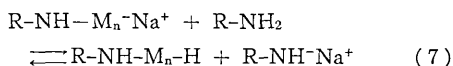


ただし、Rは脂肪族の基 R_{a1} または芳香族の基 R_{ar} であり、Mはタクソゲンとして反応させるモノマーであるとする。また、 Na^+ の代わりに K^+ などでも同じような反応が起こる。

生長反応

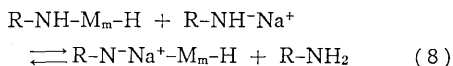


連鎖移動反応

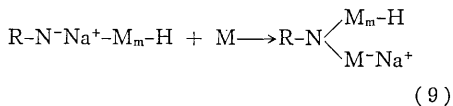


交換反応

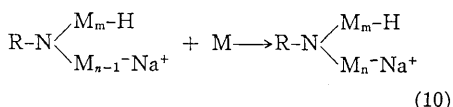
テローゲンとして用いた第1アミンとテロマーとして生成した第2アミンは、次式のような交換反応を行なう。



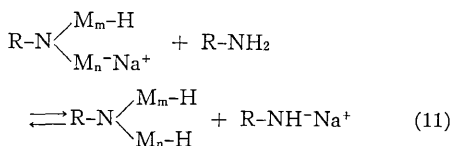
開始反応



生長反応



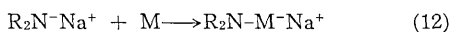
連鎖移動反応



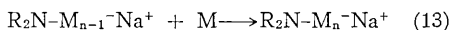
次に第2アミンをテローゲンとしスチレンをタクソ

ゲンとするアニオンテロメリゼーションの素反応を以下に示す。

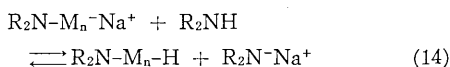
開始反応



生長反応



連鎖移動反応



3. アミンの酸性度と得られるテロマー

アミンの平衡酸性度は、アニリン、トルイジン、アニシジンなどごくわずかの化合物について測定されているにすぎない⁶⁾。しかし、アルカリ触媒を用いた反応などからそのおおよその値は推定できる。われわれが反応に用いたアミンについて推定した近似値を表1に示す。

表1 アミンの pKa 値

アミンの種類	pKa 値
脂肪族第1アミン (I)	35~37
脂肪族第2アミン (II)	35~37
芳香族第1アミン (III)	26~28
芳香族第2アミン (IV)	22~24
脂肪族および芳香族の基をもつ第2アミン (V)	26~28

ところで、われわれが平衡酸性度の概念にもとづいて設定したアニオンテロメリゼーションの条件は次の不等式が成立することである⁵⁾。

$$pKa(i) \leq pKa(h) \leq pKa(p) \quad (15)$$

スチレンについてのパラメーター $pKa(i)$ と $pKa(p)$ の値はそれぞれ 27~29 および 36~37 であるから⁶⁾、

$$27 \sim 29 \leq pKa(h) \leq 36 \sim 37 \quad (16)$$



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ためには不等式 (16) が成立しなければならない。ここでは、 $pKa(h)$ としてアミンの pKa 値を考えればよい。

さて、アミンについて推定した pKa 値を用いると、アミン (I), (II), (III) および (V) は (16) 式を満足するが、アミン (IV) は同式を満足しない。このことからアミン (I), (II), (III) および (V) をテローゲンとして反応させた場合テロマーが得られ、アミン (IV) を反応させた場合テロマーが得られないという実験結果が予想され、すでにのべた実験結果と一致する。

次にアミンの種類によってテローゲンとしての反応性が異なることについて考察する。通常の脂肪族第1アミン (I) および脂肪族第2アミン (II) の pKa は 36 前後と推定され、この値は不等式 (16) で限定される $pKa(h)$ の上限になっている。アニオンテロメリゼーションの条

件を導き出した過程⁹⁾から明らかのように、このことは連鎖移動反応(7)、(11)および(14)が相対的に遅いということ、ならびに開始反応(5)、(9)および(12)が速いことを意味する。反対に、芳香族第1アミン(Ⅲ)および脂肪族と芳香族の基をもつ第2アミン(V)のpKa値は27程度であると推定されるから、不等式(16)で決められるpKa(h)の下限の値となっている。このことから、脂肪族アミンの場合と反対に、連鎖移動反応(7)、(11)および(14)が相対的に速く、開始反応(5)、(9)および(12)が遅いと考えられる。もし生長反応(6)、(10)および(13)の速さがアミンの種類にかかわらず同程度であるとすると、連鎖移動反応が遅ければ遅いほど平均分子量は増大する傾向を示し、反対に、この反応が速ければ速いほど平均分子量は減少する傾向を示すはずである。このことは、pKa値が36前後のアミンをテローゲンとして反応させた場合に、減圧蒸留で3量体までのテロマーを単離した後に蒸留残渣としてかなりの量の高級テロマーが残っているのに対し、pKa値が27程度のアミンを用いた場合は、1量体が反応生成物のほとんど全部を占め蒸留残渣が非常に少ないという実験結果と一致している。

最後に、芳香族アミンから1量体以外のテロマーがほとんど得られない理由について考察する。まず開始反応によってR-NH-M⁻Na⁺ができたとする。この反応中間体は(6)式にしたがって生長反応に入るか、あるいは(7)式にしたがって連鎖移動反応に入るかのいずれかであり、これら二つの反応は競争反応となっている。すでに示したように芳香族アミンのpKa値は27程度であるから、連鎖移動反応(7)は非常に起こりやすく、その速度は生長反応(6)の速度を圧倒している。このためR_{ar}-NH-M-Hなるテロマーが得られ、R_{ar}-NH-M_n-H(n≥2)なるテロマーが得られないのであろう。生成したテロマーR_{ar}-NH-M-Hは依然として比較的酸性の強い水素原

子、すなわち窒素原子に結合している水素原子をもっているため、(8)式のようにR-NH⁻Na⁺とアルカリ金属を交換したり、R-NH-M⁻Na⁺と反応して、その一部がR_{ar}-N⁻Na⁺-M-Hとなる。ところで生成したテロマーR_{ar}-NH-CH₂CH₂-の酸性度は、もとのR_{ar}-NH₂と較べてより大きいと考えられる。すなわちpKa値がより小さい。テローゲンとして用いた芳香族アミンのpKa値は約27であり不等式(16)を満足する下限であるから、生成したこのテロマーのpKa値は不等式(16)を満足しないことになる。したがってR_{ar}-N⁻Na⁺-CH₂CH₂-は開始反応(9)を引起こすことができないのであろう。正確な実験データがないので断定することはできないが、フェニル基が付加したことによるpKaの低下は1pKa位であると推定される。この1pKaという値はpKa値が下限にある芳香族アミンにとっては致命的であるが、pKa値が上限にある脂肪族アミンに関してはテローゲンとしての反応性にほとんど影響がなく、したがって(11)式の右辺に示した分岐状テロマーが生成することになる。

(1971年5月20日受理)

文 献

- 1) T. Asahara, M. Senō, S. Tanaka and N. Den, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1996 (1969)
- 2) T. Asahara, M. Senō, S. Tanaka and N. Den, *ibid.*, **42**, 2337 (1969)
- 3) T. Asahara, M. Senō and S. Tanaka, *ibid.*, **43**, 469 (1970)
- 4) T. Asahara, M. Senō and S. Tanaka, and M. Akiyama, *Bull. Jap. Petrol. Inst.*, **13**, 61 (1971)
- 5) 浅原, 妹尾, 田中, *生産研究*, **23**, 304 (1971)
- 6) 妹尾, 田中, 浅原, *同誌*, **23**, 353 (1971)
- 7) 未発表
- 8) W.K. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1124 (1936)

