

アニオンテロメリゼーション VII. アニオンテロメリゼーションの条件

Anionic Telomerizations. VII.
Conditions for Anionic Telomerizations

浅原 照三* 妹尾 学* 田中 貞良*

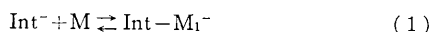
Teruzo ASAHARA, Manabu SENŌ and Sadayoshi TANAKA

アニオンテロメリゼーションは塩基触媒反応の一種である。したがってその反応は酸-塩基の概念によって考察することが可能であると考えられる。われわれは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について二つの新しいパラメーター $pK_a(i)$ と $pK_a(p)$ を定義し、これらと重合系に共存する水素化合物の pK_a 値との関係として、アニオンテロメリゼーションの条件を設定することに成功した。以下においてわれわれの考え方とその結果得たアニオンテロメリゼーションの条件を報告する。

1. アニオンテロメリゼーションの素反応

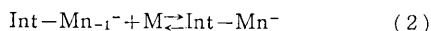
アニオンテロメリゼーションを構成する素反応は開始反応、生長反応および連鎖移動反応の三つである。テロゲン XY, タクソゲンを M, テロマーを X-Mn-Y, 開始剤活性種を Int^- と表わすと、典型的なアニオンテロメリゼーションの素反応は次のように表わされる。

開始反応

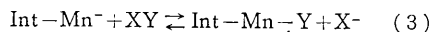


(1) 以外にも種々の型の開始反応が考えられるが、ここでは(1)で代表させる。

生長反応



連鎖移動反応

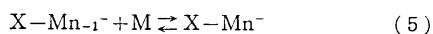


(3) 式において生成する反応中間体 X^- はタクソゲン M と反応し得る場合とそうでない場合があるが、アニオンテロメリゼーションが起こるためには両者が反応することが必要である。 X^- と M が反応しない場合はいわゆる退化的連鎖移動反応が起こる場合に相当する。そこで X^- と M が反応する場合について考える。

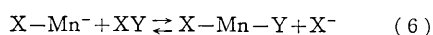
再開始反応



生長反応



連鎖移動反応



通常、アニオン重合とは(1)および(2)の反応が主として起こるものをいうが、アニオンテロメリゼーションではテロゲンと呼ばれる連鎖移動剤が共存して(4)、(5)および(6)の反応が起こることが必要である。

2. 平衡酸性度

一般に水素化合物の酸解離定数 K_a は次式によって定義される。

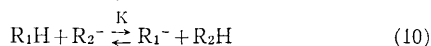


$$K_a = \frac{(R^-)(H^+)}{(RH)} \quad (8)$$

pH の定義にならって、 pK_a を次式によって定義する。

$$pK_a = -\log K_a \quad (9)$$

トリフェニルメタンやジフェニルメタンのように極端に弱い酸は(7)式で示した酸解離度が小さすぎてそれを直接測定することができない。しかし、二つの水素化合物 R_1H と R_2H の相対的な酸性の強さは、下に示すような平衡反応を考えることによって、少なくとも原理的には求めることができる。



$$K = \frac{(R_1^-)(R_2H)}{(R_1H)(R_2^-)} \quad (11)$$

Conant と Wheland¹⁾ は次式によってこの二つの水素酸の pK_a 値の差が与えられることを示した。

$$(pK_a)_1 - (pK_a)_2 = \log \frac{(R_2^-)}{(R_2H)} - \log \frac{(R_1^-)}{(R_1H)} \quad (12)$$

(11) および (12) 式を用い、ある一つの水素化合物の pK_a 値を基準にとれば、任意の水素化合物の pK_a 値を次々と決定することが可能である。この平衡酸性度の概念にしたがって Conant と Wheland¹⁾ は 12 のきわめて弱い酸の酸強度の順序を決定し半定量的な pK_a 値の差を求めた。ついで McEwen²⁾ は炭素陰イオン(carbanions)の色変化を観察する方法などによりいくつかの水素化合物の pK_a 値をほぼ定量的に求めた。また近年 Streitwieser ら^{3,4)} はシクロヘキシルアミン中で炭化水素の平衡酸性度を分光学的方法によって求めた。その結果によると酸強度の強さの順序は McEwen の求めたものときわめて良く一致している。厳密にいうと平衡酸性度は溶媒、温

* 東京大学生産技術研究所 第四部

研 究 速 報

度、対イオン、アニオンの濃度などの因子に依存しているが、立体効果、水素結合、溶媒効果などが著しい場合を除くと、上の結果からわかるように、ある一つの条件下で測定して決められた水素化合物の酸としての強さの順序が別の条件下で測定して求められた順序と大幅に異なることはないと考えてよい。

3. 開始反応

Wooding ら⁵⁾ は、種々の水素化合物のナトリウム塩またはカリウム塩を開始剤としてアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレンおよびブタジエンをエーテルおよび液体アンモニア中で重合させて、アニオン重合の開始反応の特徴を酸と塩基の概念によって検討した。その結果によると、水素化合物の酸としての強さが弱ければ弱いほど、その共役塩基の塩基性はより強くなり重合を開始する能力も大きくなるのがわかる。そして、水素化合物の pKa 値にある限界の値があって、pKa 値がそれ以下の場合、すなわちより酸性が強い場合には、それから生成する共役塩基が充分大きな速さで重合反応を開始することができないと考えられる。いい換えると、あるモノマーについて重合開始反応を起こすのに必要な塩基の共役酸の最小の pKa 値を pKa(i)、実際に開始剤として用いる塩基の共役酸の pKa 値を pKa(I) とすると、アニオン重合を開始するためには次式が成立しなければならない。

$$pKa(i) \leq pKa(I) \quad (13)$$

またテローゲンとして用いる水素化合物の pKa 値を pKa(h) とすると再開反応(4)が起こるために、(14)式が満足されていなければならない。

$$pKa(i) \leq pKa(h) \quad (14)$$

4. 生長反応

反応中間体 $Int-Mn_{-1}^-$ および $X-Mn_{-1}^-$ は水素化合物 $Int-Mn_{-1}-H$ および $X-Mn_{-1}-H$ の共役塩基と見なすことができるから、開始反応に関する考察を(2)式と(5)式に適用することが可能である。すなわち、あるポリマーアニオン $Int-Mn_{-1}^-$ およびテローマーアニオン $X-Mn_{-1}^-$ の共役酸の pKa 値を pKa(p) および pKa(t) とすると、次式が成立する場合に限って生長反応が可能である。

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

$$pKa(i) \leq pKa(t) \quad (16)$$

とくに末端基 Int^- および X^- の影響が大きく異なる場合を除いて $pKa(p) = pKa(t)$ と見なして差支えない。(15)式が成立しないようなモノマーはアニオン重合に入り得ない。

5. 連鎖移動反応

Brönsted⁶⁾ の酸および塩基の定義にしたがえば、水素化合物は酸であり、ポリマーアニオンやテローマーアニオンは塩基である。したがって(3)式と(6)式はいずれも(10)式の特別の場合に相当すると考えることができる。

(3)式において、もし $Int-Mn-H$ の酸性が水素化合物 RH の酸性よりも弱ければ反応(3)は左から右へ移動するし、酸性の強さが逆のときは反応(3)の平衡は右から左へ移動する。反応(3)が左から右へ移動するということは連鎖移動反応が起こったと解釈することができる。

$X-Mn-H$ と RH に関する(6)式についても同様のことがいえる。

ところでアニオンテロメリゼーションが起こるためには連鎖移動反応(3)および(6)が起こることが必要である。したがって次の不等式が成立しなければならない。

$$pKa(h) \leq pKa(p) \quad (17)$$

$$pKa(h) \leq pKa(t) \quad (18)$$

多くの場合末端基の相違が pKa(p) と pKa(t) の著しい相違を引起こすことはまずないものと考えられる。

6. アニオンテロメリゼーションの解釈

この節では今まで述べたことをもとにしてアニオンテロメリゼーションを統一的に解釈できるモデルを設定する。平衡酸性度を基盤として表現されるこのモデルはアニオンテロメリゼーションの条件を与え、テローゲンおよびタクソゲンとして反応する一対の化合物を選択するのに役立つものである。

ここでは簡単のために $pKa(p) = pKa(t)$ とする。ごく特殊な場合を例外とすると次の二つの前提が成立すると考えられる。

前提 1.

二つの水素化合物 R_1H および R_2H の間に不等式(19)が成立し、かつ共役塩基 R_2M ($M: Li, Na, K, Rb, Cs$) が開始反応を引起こすならば、共役塩基 R_1M もまたこの重合反応を開始させる。

$$pKa(R_1H) \geq pKa(R_2H) \quad (19)$$

前提 2.

もし水素化合物の酸性度がポリマーの酸性度と同程度かまたはそれよりも大きいならば、連鎖移動反応が起こる。反対に前者が後者よりも小さいならば、連鎖移動反応は起こらない。

この二つの前提の下にアニオンテロメリゼーションの条件として次の二つのことがいえる。

条件 1.

すべてのモノマーはその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 $pK_a(p)$ をもっており、これらのパラメーターについて次のようなことがいえる。すなわち、もしあるモノマーについてアニオン重合反応が起こるならば、 $pK_a(i) \leq pK_a(p)$ であり、またもし $pK_a(i) \leq pK_a(p)$ ならば、そのモノマーはアニオン重合する。

条件 2.

$pK_a(i) \leq pK_a(p)$ の場合において

- (1) もし $pK_a(i) \leq pK_a(p) < pK_a(h)$ ならば、通常のアニオン重合が起こる。
- (2) もし $pK_a(i) \leq pK_a(h) \leq pK_a(p)$ ならば、アニオンテロメリゼーションが起こる。
- (3) もし $pK_a(h) < pK_a(i) \leq pK_a(p)$ ならば、重合反応もテロメリゼーションも起らない。

ここでこの条件について簡単に説明する。すべてのモノマーは二つのパラメーター $pK_a(i)$ および $pK_a(p)$ でアニオン重合におけるモノマーとしての挙動を特徴づけられ、このパラメーターの間に $pK_a(i) \leq pK_a(p)$ なる関係があるときに限ってそのモノマーはアニオン重合し得るのである。ところでテロメリゼーションは重合反応の特別の場合と考えられるから、アニオンテロメリゼーションが起こる可能性があるのもまた $pK_a(i) \leq pK_a(p)$ の場合に限られる。

さて $pK_a(i) \leq pK_a(p)$ の場合、その重合系に水素化合物 RH が共存していてその水素化合物の酸性度が $pK_a(h)$ であるとする。そのときこの $pK_a(h)$ と $pK_a(i) \leq pK_a(p)$ との間には次の三つのうちいずれかの関係が成り立つ。

$$pK_a(i) \leq pK_a(p) < pK_a(h) \quad (20)$$

$$pK_a(i) \leq pK_a(h) \leq pK_a(p) \quad (21)$$

$$pK_a(h) < pK_a(i) \leq pK_a(p) \quad (22)$$

(20) 式が成立する場合、ポリマーアニオンの共役酸の酸性度の方が共存する水素化合物の酸性度よりも大きいためこの水素化合物は重合系で単なる不活性溶媒として働くにすぎない。したがって通常のアニオン重合が起こることになる。たとえばテトラヒドロフラン中でスチレンをアニオン重合させるとき、ポリスチリルアニオンはテトラヒドロフランと反応しない。

(21) 式が成立つときはポリマーアニオンの共役酸よりも共存する水素化合物の方が酸性が強いから、連鎖移動反応(3)および(6)が起こり得る。また $pK_a(i) \leq pK_a(h)$ であり、 $pK_a(i)$ よりも弱い酸の共役塩基によって重合反応が開始されるから、再開反応(4)が起こる。すな

わちテロメリゼーション反応が起こる。

最後の(22)式が成立する場合にも $pK_a(h) < pK_a(p)$ だから連鎖移動反応が起こるが、 $pK_a(h) < pK_a(i)$ だから水素化合物の共役塩基によっては重合が開始されない。モノマーそれ自身はアニオン重合する能力をもつという点で $pK_a(i) > pK_a(p)$ なるパラメーターをもつモノマーと異なるのであるが、(22)式が成立つときは退化的連鎖移動となるために重合が進行しないのである。たとえば金属ナトリウムを開始剤とするスチレンの重合において、開始剤の量以上のメタノールが共存すると重合は進行しない。この原因はメタノールの酸性が強すぎてそれから生成する共役塩基 CH_3ONa の活性が小さくスチレンと反応する能力をもたないためである。

さて以上の条件を使えばアニオンテロメリゼーションを起こすようなテロゲンとタクソゲンを選択することは容易である。すなわち(21)式を満足するような水素化合物とモノマーをテロゲンとタクソゲンに選ばばよい。

以上述べてきたように、われわれは平衡酸性度の概念に基づく pK_a 値を尺度としてテロゲンとタクソゲンになり得る物質の組合せを選択する目安を得ることができた。しかしながら現在までのところ、ここで取上げたようなごく弱い酸と考えることのできる水素化合物の pK_a 値の実測データは少なく、したがって $pK_a(i)$ と $pK_a(p)$ のおおよその値は決定できるがそれらを正確に評価することが困難な状況にある。また上記の考察においてわれわれが考慮しなかった因子が例外的に強く働いて上の条件が成立しない場合があるかもしれない。このような問題点については今後いろいろな角度から検討し、上述した条件をより完全なものにしたいと考えている。

(1971年5月4日受理)

文 献

- 1) J. B. Conant and G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1212 (1932).
- 2) W. K. McEwen, *ibid.*, **58**, 1124 (1936).
- 3) A. Streitwieser, Jr., J. H. Hammons, E. Ciuffarin and J. I. Brauman, *ibid.*, **89**, 59 (1967).
- 4) A. Streitwieser, Jr., B. Ciuffarin and J. H. Hammons, *ibid.*, **89**, 63 (1967).
- 5) N. S. Wooding and W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 774.
- 6) J. N. Brønsted, *Rec. trav. chim.*, **42**, 718 (1923).