

論文 / 著書情報
Article / Book Information

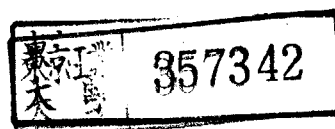
題目(和文)	ウィリアムソン反応におけるポリビニルピロリドンの加速効果に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	平尾明
Author(English)	Akira Hirao
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第745号, 授与年月日:1975年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第745号, Conferred date:1975/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ウィリアムソン反応における ホリビニルピロリドン
の加速効果に関する研究



化学工学専攻
高分子 山崎研究室
D-2053

平尾 明



目次

第1章	緒言	1
第2章	ウィリアムソン反応におけるホリビニル ピロリドンの効果	6
2-1	はじめに	6
2-2	実験	8
2-3	S _N 2反応におけるPVPDの加速 効果について	18
2-4	ウィリアムソン反応におけるPVPD の効果	27
2-5	反応速度定数(k_p), 加速因子(k_p'/k_n) における添加PVPDの分子量依存性	33
2-6	反応速度定数(k_p), 加速因子(k_p'/k_n) の温度依存性	36
2-7	溶媒変化	42
2-8	ウィリアムソン反応における n -RBr と添加PVPDの効果	49
2-9	ウィリアムソン反応における Na塩の 変化と添加PVPDの効果	51
2-10	まとめ	57
	文献	58

第3章	高分子効果の解析	60
3-1	はじめに	60
3-2	PhONa-PVPD 錯体	62
3-3	PhONa の UV スペクトル	74
3-4	PhONa-PVPD 錯体の粘度	86
3-5	RX の濃縮と活性化について	97
3-6	まとめ	101
	文献	102

第4章	加速効果における添加 PVPD の分子量依存性	103
4-1	はじめに	103
4-2	実験	105
4-3	反応速度定数(k_p), 加速因子(k_p/k_p^0) の分子量依存性	109
4-4	k_p における分子量依存性の温 度変化	112
4-5	k_p における分子量依存性の溶媒 変化	117
4-6	Na塩を変化した場合の k_p の分子 量依存性	120
4-7	加速効果の分子量依存性の解析	124

4-8	まとめ	-----	128
-----	-----	-------	-----

	文献	-----	129
--	----	-------	-----

第5章	種々のアルキルハライドを用いた場合の PVPDの効果	-----	130
-----	-------------------------------	-------	-----

5-1	はじめに	-----	130
-----	------	-------	-----

5-2	実験	-----	132
-----	----	-------	-----

5-3	種々のアルキルハライドにおけるPVPDの 効果	-----	135
-----	----------------------------	-------	-----

5-4	添加PVPDの濃度依存性	-----	139
-----	--------------	-------	-----

5-5	分子量依存性	-----	141
-----	--------	-------	-----

5-6	温度依存性	-----	143
-----	-------	-------	-----

5-7	溶媒変化	-----	147
-----	------	-------	-----

5-8	Na塩の変化	-----	152
-----	--------	-------	-----

5-9	反応機構の解析	-----	157
-----	---------	-------	-----

5-10	まとめ	-----	162
------	-----	-------	-----

	文献	-----	164
--	----	-------	-----

第6章	(VPD-St)共重合体の効果	-----	165
-----	-----------------	-------	-----

6-1	はじめに	-----	165
-----	------	-------	-----

6-2	実験	167
6-3	(VPD-St) 共重合体存在下での反応 速度定数(k_p)と加速因子(k_p/k_p')	171
6-4	温度依存性	179
6-5	種々のアルキルハライドに対する(VPD -St)共重合体の効果	183
6-6	まとめ	188
	文献	190

第7章 架橋 PVPD gel の効果 191

7-1	はじめに	191
7-2	実験	193
7-3	架橋 ウィリアムソン反応における PVPD の 添加効果	199
7-4	架橋 PVPD の 架橋密度の変化	205
7-5	温度依存性	209
7-6	溶媒変化	215
7-7	種々のアルキルハライドにおける 架橋 PVPD の効果	217
7-8	種々の Na 塩, および種々のアルキルハラ イドにおける PVPD gel の効果	223
7-9	ポリスチレンアノールと幹として溶媒分子をアノンカ ントにつけた gel の効果	227

7-10	まとめ	-----	230
	文献	-----	231
第8章	総括	-----	233

<訂正箇所>

- P163 反応場近傍での拡散 → 反応場近傍でのRXのA項
(主としてエントロピー)の違い
- P188 最後1行
RXの拡散 → RXのA項(主としてエントロピー)
の違い
- P234 10行
RXの拡散 → RXのA項(主としてエントロピー)
の違い
- 活性化エネルギーの値が いずれも 177 小さくなっています。
P37, P54, P113, P143, P144, P153, P179, P180, P209, P210

P157~P161, P183~P185, P218 は 取り替えて下さい。

第1章 緒言

求核置換反応は、極性非プロトン溶媒に
よって反応が著しく促進される事が知られている。¹⁾⁻³⁾

即ち、極性非プロトン溶媒はアニオン、特に固い
(hard) アニオンをほとんど溶媒和せず、カチオンを
その負極の酸素で選択的に強く溶媒和するため、
アニオンの反応性を高めるからである。⁴⁾

このような極性非プロトン溶媒に関する
論文や研究は膨大な量になるが、極性非プロ
トン溶媒を主鎖、あるいはペンダントにもった
ポリマーの反応に対する効果は現在までほと
んど報告がない。

このようなポリマーの例として、N,N-ジメチ
ルアクリルアミドやN-ビニルピロリドンのようなホ
ビラーなものから、最近ではポリ(HMPA)⁵⁾
のように主鎖にそっくり極性非プロトン溶媒
の構造をもつポリマーも報告されているが、
いずれも用途が異なっている。

一般に 高分子の反応を 相当する 構造をもつ 低分子化合物と比べると、多くの場合は 低分子化合物より 反応は 起こりにくい。

しかし 逆に 高分子化 することにより 効果が 増大したり、あるいは 低分子モデル化合物とは まったく 異なった 挙動 (Michaelis-Menten 型を示す場合など) を取る 場合も 数多く 報告されている。

例えば、種々の有機リガンドを有する $\text{Co(III)(NH}_3)_5$ 錯体の Cr(III) による還元反応で、ポリエチレンスルホン酸ナトリウムは 対応する低分子の パラトルエンスルホン酸に比べ 数十～数千倍の効果がある。⁶⁾ またポリエチレン^{7), 8)} イミンや ポリビニルイミダゾールを用いると 数十倍から数百倍の効果を 示し、特に後者では、低分子イミダゾールと比較して Michaelis-Menten 型の挙動やあるいは 中性イミダゾールとアニオン性イミダゾール基の協同作用のような 高分子特有の挙動を示す。

さらに 高分子の場合、隣接基効果⁹⁾ や 多官能性¹⁰⁾ や 高分子鎖の効果など 低分子では まったく 行なう事の できないような 効果も 期待できる。

本研究では これらの点に 注目し、 極性非
プロトン溶媒を ペンダントにもつ ポリマー、 これは
いわば “高分子化した 溶媒” ¹¹⁾ であるが、
を用いて その高分子化による 効果を 検討した。

さらに この極性非プロトン溶媒を 不溶性
樹脂に 化学的に 結合したり、 あるいは 溶媒を
ペンダントにもつポリマーの 架橋不溶化 によつて
非プロトン極性溶媒 固定化¹²⁾の 可能性を 検討
した。 これは イオン交換樹脂 や 固定化触媒
などにおいて 得られる 利点 (1) 生成物、 反応
系からの 分離が 容易である事。 (2) くり返し
の使用可能な事。 をそのまま 生かすことが でき
さらに 反応経路における 装置の 単純化や
溶媒損失も 妨げるため 極めて 好都合であ
る。

< 文献 >

- 1) 大河原 信 「合成と溶解のための溶媒」 (篠田耕三編)
丸善 P197 (1969)
- 2) A. J. Parker, Chem. Rev., 69, 1 (1969)
- 3) R. S. Kittila, "DMF" E.I. Dupont de Nemours & Co.,
Wilmington, Delaware, 19898 (1967)
- 4) 小田良平, 戸倉仁一郎, 吉田善一 「極性溶媒を用いる新しい
有機合成」 (化学増刊 52) P5 化学同人 (1972)
- 5) A. Bello, W. Bracke, J. J. Grodzinski, G. Sackemana,
M. Szwarc., Macromolecules, 3, 98 (1970)
- 6) E. S. Gould, J. Amer. Chem. Soc., 92, 6797 (1970)
- 7) I. M. Klotz, A. R. Sloniewsky, Biochem. Biophys. Res.
Commun., 31 421 (1968)
- 8) C. G. Overberger, J. C. Salamone, S. Yaroslavsky, J. Amer.
Chem. Soc., 89, 6231 (1967)
- 9) T. Nakai, Y. Ueno, M. Okawara, Bull. Chem. Soc. Japan,
43, 156 (1970)
- 10) M. L. Bender et al., J. Amer. Chem. Soc. 89, 3242, 3253
(1967)

11) 大河原信 「高分子の化学反応(下)」 P 403 化学同人
(1972)

12) 小田良平, 有機合成化学 25(12) 1192 (1967)

第2章 ウィリアムソン反応における ポリビニル ピロリドンの 効果

2-1 はじめに

まずこの章では、求核置換2分子反応 (S_N2) において、高分子化した溶媒の効果を対応する低分子類似化合物の効果と比較しながら、高分子化による効果、いわゆる高分子効果、の挙動について検討した。

その結果、この高分子溶媒において高分子効果（特に反応における加速効果）が現われる事を見い出したので、種々の環境変化にもとずくその効果の状態を調べた。

具体的には、高分子溶媒として ポリビニルピロリドン、その低分子類似体として N-メチルピロリドンを選り、種々のタイプの S_N2 反応においてその効果を測定した。その結果 ウィリアムソン反応において特にその効果が著しい事を見い出した。

そこで ウィリアムソン反応 - ポリビニルピロリドンの組み合わせにより、種々の条件下

(添加量, 温度, 溶媒 および 試薬変化) に
おける加速効果を調べた。

2-2 実験

2-2-1 試薬類

1. ウィリアムソン反応用.

。ナトリウムフェノキシド (PhONa と略す)

一般には、 H_2O -メタノール中でフェノールと NaOH より合成するが本実験では無水の状態で行ないたいので Vogel¹⁾の方法を用いた。

NaH 15gr. (0.61 mol) (市販の NaH は油性 50% のため 脱水 石油エーテルで 数回 洗淨して使用) を分散させた テトラヒドロフラン 50 ml 中に、脱水 蒸留とした フェノール 19gr. (0.2 mol) (テトラヒドロフラン 100 ml で希釈) を 窒素下 0°C に冷却して滴下。滴下後 1 晩室温でかくはんする。窒素下で過剰の NaH を口過し、口液中のテトラヒドロフランを真空ポンプで飛ばす。析出した白色結晶を脱水ハンセン (Na wire で脱水) で数回洗淨し、 100°C 24時間 真空ポンプでひき 暗所 窒素雰囲気下で保存。

Anal. ; calc. for $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ Na; 19.8%

found Na; 19.6, 19.7%

- 。 ナトリウム β -ナフトキシド (β -NapONa), ナトリウム (p -tert-オクチル)-フェノキシド²⁾ (p -t-(C_8H_{17} -PhONa と略) いずれも PhONa と同様の方法で合成。

- 。 n -ブチルブロミド (n -BuBr と略)

市販一級品に CaH_2 を加え 1 日かくはん。さらに新しく CaH_2 を加え 窒素下で 2 回蒸留したものを使用。

N_2 置換できる容器中に保存。

- 。 ジオキサン (DOX)

市販一級品に Na を加え 1 日還流。Na を除き $LiAlH_4$ を加えさらに 1 日還流後 新しく $LiAlH_4$ を加え蒸留。

N_2 置換できる容器に入れて保存。

- 。 テトラヒドロフラン (THF), 1,2-ジメトキシエタン (DME)

アニソール (メチルフェニルエーテル), ジイソプロピルエーテル

いずれも DOX の場合と同様

- 。 エタノール

市販一級品に Mg 粉末, 少量の I_2 を加え還流。

I_2 の色が消えるとさらに I_2 を加える。この操作を

数回くり返した後 1 日還流。翌日 窒素下で

蒸留。

• n-ブタノール

市販一級品に Na を少量加え、Na がすべて反応した後
1日還流。N₂下、生成 n-C₄H₉ONa 存在下（脱水剤
となる）で蒸留したものをを用いる。

• ベンゼン

市販一級品を H₂SO₄, H₂O, NaOH そして H₂O で各々
3回洗浄後、CaCl₂を加え 1日放置脱水する。

口過で CaCl₂を除いた後 Na wire を加え 1日還流
後、Na wire を除き LiAlH₄を加え N₂下で蒸留。

• ポリビニルピロリドン（PVPDと略す）

市販 PVPD を DOX に溶解した後、ジエチルエーテル
あるいは n-ヘキサン中に再沈澱させる。

この操作を 2回くり返した後、PVPD は 100~

120°C で 24時間乾燥させる。N₂下で保存。

分子量は、粘度平均分子量で 4.7×10^4 である。

$$[\eta] = 3.93 \times 10^{-4} \cdot \bar{M}_\eta^{0.59} \quad (30^\circ\text{C in H}_2\text{O})^*$$

• N-メチルピロリドン（NMPDと略す）

市販一級品に CaH₂を加え 1日かくはん、新たに CaH₂を
加えた後 N₂下で 2回減圧蒸留を行なう。

2. メンシュトキン反应用

。 ジエチルアミン

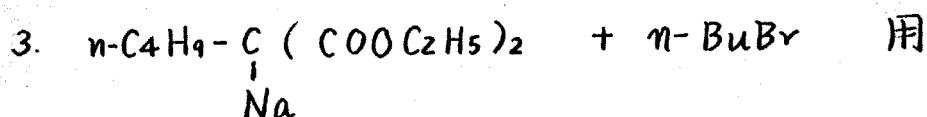
市販一級品に KOH を加え 還流後 蒸留。

N₂ 下で 保存。

。 トリエチルアミン

市販一級品に LiAlH₄ を加え 還流後 蒸留。

N₂ 下で 保存。

。 ナトリウム *n*-ブチル ジエチルマロネート³⁾

マロン酸ジエチルエステルに当量の CH₃ONa を
加え メタノール中で *n*-ブチルマグネシウムと反応させ
n-ブチルジエチルマロン酸エステルを合成。

脱水ベンゼン中 N₂ 下で *n*-ブチルマロン酸ジエチル
エステルに過剰の NaH を加え 反応させる。

過剰の NaH を N₂ 下で口過し、口液のベンゼン
を真空ポンプで飛ばす。

N₂ 下で 保存。 主として DOX 溶液として使用。

4. KSCN + *n*-BuBr 用

◦ KSCN

アセトン-エタノール系で再結晶後 100°C で 12 時間
乾燥。N₂下で保存。

2-2-2 実験操作法

(1) ウィリアムソン反応 4), 5)

(主として $\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$)

。均-系の場合

3方コック付き シュレンク型の反応管を N_2 置換しておき、所定量の PVPD, PhONa を (各々溶液にしておく) N_2 下で加える。

恒温槽に入れ 20分間 かくはん。 N_2 下

恒温槽に入れて同じ温度にしておいた

$n\text{-BuBr}$ をピペットで所定量加える。そして

やはり恒温になった 溶媒で全体を 20 ml になるように加える。特にことわらない限り

PhONa 0.5 mmol, $n\text{-BuBr}$ 5.6 mmol して

で PVPD は 2.7 mmol である。(ピロリドン

単位で数える。)

$n\text{-BuBr}$ を加えた時間を 0 として あとは適当

な間かくで N_2 下 ピペットで 2.00 ml ずつ

分取し 過剰の HCl の入った 三角フラスコに

入れる。指示薬として メチルレッドを用い

NaOH 規定液で滴定。

滴定値から時間 t における PhONa の反応率 x が求まる。そこで t と $\ln 1/(1-x)$ をグラフにプロットしてその傾きより 凝一次反応速度定数 k_1 を求める。単位は min^{-1} である。

数% ~ 80% 程度まではよい直線性を示す。

反応は、2分子反応であるが、 $[\text{PhONa}] \ll [\text{n-BuBr}]$ のため凝一次処理を行なう。

従って 反応速度は $v = k_1 [\text{PhONa}]$ で与えられる。

・不均一系

1. PhONa , PVPD のいずれも可溶だが両者を混合すると沈澱を生じる場合。

反応までは、均一系と全く同じであるが、一定時間後、反応容器を氷-水 (0°C) 浴に入れ反応をとめた後、過剰の HCl を加え未反応の PhONa を NaCl にしてしまい、残った HCl を NaOH 規定液で滴定。均一系のように時間毎に一つの反応系から一部ずつ取り出せないなので数本反応管を用意しておき時間毎に1本ずつ反応をとめ滴定する。

2. PVPD, PhONa の いずれか一方、あるいは両者とも不溶な場合

PVPD, PhONa の 所定の量を N_2 下、固体のままに加え 溶媒を所定量入れて 数日間 恒温槽でかくはんする。それから N_2 下で $n\text{-BuBr}$ を加え 全体を 20 ml として 反応を行なわせる。例えば benzene 溶媒の場合 一定値を得るためには 約 1 週間 PVPD と PhONa をかくはんしておかなければいけない。
後処理は、1 の場合と同様。

3. 均一、不均一にかかわらず 反応溶媒が H_2O に 溶けない場合。

(アニソール, ジイソプロピルエーテル, ベンゼン)

HCl で 反応を止めた後、ether- H_2O (量を決めておく) で 過剰の HCl を抽出し、抽出液を滴定する。

ただし、ether- H_2O 系でうまくわかれないう場合はそのままはげしくかくはんしながら pH 滴定を行なう。(上記溶媒 存在下ではメチルレッドの呈色がはっきりしないので)

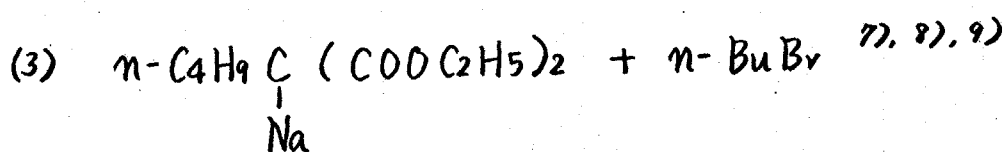
(2) メンシトキン反応⁶⁾

3方コック付き シュレンク型 反応管を窒素置換し
 N_2 下で 所定量の PVPD, アミンを溶液の形で
 加える。溶媒を加え 全体を 18ml 程度にして
 恒温槽に入れ 20分間 かくはんしておく。

同じ恒温槽で 恒温になった $n\text{-BuBr}$ を加え
 さらに恒温になった 溶媒で 全体を 20.0 ml に
 する。この時間を 0として あとは一定時間
 毎に N_2 下 ピペットで 所定量分取し、三角
 フラスコに入れる。指示薬として フロムチモール
 ブルーを用い、直接 アミンを 滴定する。

(反応が進まないように 0°C に冷却して)
 とくにことわらない限り $n\text{-BuBr} = 0.125\text{ mmol}$
 アミンは 0.25 mmol である。

2次反応処理により 2次反応速度定数 k_2
 を求める。



方法は ウィリアムソン反応の場合と全く同じ
 である。

ただし 指示薬として メチルレッドのかわりに フェノール
フタレインを使用。

Na 塩 0.4 mmol, n -BuBr 3.7 mmol 用い
全体を 20 ml とする。

$[Na \text{ 塩}] \ll [n\text{-BuBr}]$ より 凝 1 次 反 応 速 度 定
数 を 求 め る。

(4) $KSCN + n\text{-BuBr}$ ¹⁰⁾

3方コック付き シュレンク型 反応管 を N_2 して おき
 N_2 下 で 所 定 量 の $KSCN$, $PVPD$ を 加 え る。

溶媒 を 加 え 恒 温 槽 に 入 れ か く は ん (
約 1 時 間)。 $n\text{-BuBr}$ を 加 え 全 体 を
所 定 量 に す る。

一 定 時 間 後、 N_2 下 マ イ ク ロ シ リ ン ジ で 分 取 し
直 接 ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー で 測 定 す る か、 あ る
い は 反 応 後 $I\text{-テール-H}_2O$ で 抽 出 し、 抽 出 液
を ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー に か け て 測 定 す る。

2-3 S_N2 反応における PVPD の加速効果について

一般に S_N2 反応において、極性非プロトン溶媒が反応を加速する事は 緒言でも述べたようによく知られている。 S_N2 反応を分類してみると、主として下記の 1~5 のように分けられる。¹²⁾

1. O-アルキル化, 2. C-アルキル化
3. N-アルキル化, 4. ハロゲン交換
5. N, S, P の 4 級化反応 となる。

Ingold¹²⁾ らによる電荷型式で いえば、1~4 がイオンと双極子との反応であり、5 が双極子-双極子間の反応に分けられる。

そこでこれらの反応の代表的なものとして

1. O-アルキル化反応として ウィリアムソンのエーテル合成反応。
2. C-アルキル化反応として n-ブチル マロン酸 ジエチルエステルの Na 塩とアルキルハライドの反応。
3. ハロゲン交換類似の反応として KSCN とアルキルハライドの反応。
4. 4 級化反応として メンジトキン反応を選び、(N-アルキル化は、O-

アルキル化や C-アルキル化と類似のため除く。) PVPD の加速効果について、NMPD (低分子類似体, 代表的な極性非プロトン溶媒) と比較しながらその高分子化による効果を検討した。

2-3-1 ウィリアムソン反応における PVPD の効果

この反応は、RX と アルコラートの反応である。一般のアルコラート (例えば メトキシド, エトキシド) は、アルコールを除いて通常の溶媒に対する溶解性が悪いので 反応条件、特に 反応溶媒が限られてくるのが欠点である。従って 反応速度測定や 反応条件の選択に不向きである。そのためここでは、反応性は落ちるが溶解性の良い $PhONa$ を用いる事にした。

アルキルハライドとして n -ブチルブロミド ($n\text{-BuBr}$) と用い、 30°C DOX 中での反応結果を表 2-1 に示す。DOX 中での反応 (添加物無し) では 24 時間たった後でも反応はほとんど進まない。ここで添加物をして PVPD を加えると反応は著しく加速され、2 時間で反応率は 50 %

を超え、反応速度定数（凝一次反応速度定数） k_1 は、 $59.2 \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$ になる。

表 2-1 ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) における PVPD, NMPD の添加効果

Ex. No	添加物 (mmol)	$k_1 \times 10^4 (\text{min}^{-1})$	高分子効果
1	—	0	$\frac{59.2 \times 10^{-4}}{0.50 \times 10^{-4}}$
2	NMPD 2.7	0.50	= 118
3	PVPD 2.7	59.2	

反応条件; $\text{PhONa} = 0.5 \text{ mmol}$, $n\text{-BuBr} = 5.6 \text{ mmol}$
 solvent DOX total 20 ml
 Temperature 30.0°C

次に 低分子類似体である NMPD の同モル数添加の場合を求めると、反応は促進されるか PVPD に比べると 非常におそく $k_1 = 0.50 \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$ となる。

従って 高分子化によって 大きな加速効果があらわれ
 その効果は 実に $59.2 \times 10^{-4} / 0.50 \times 10^{-4} = 118$ 倍にも達する。

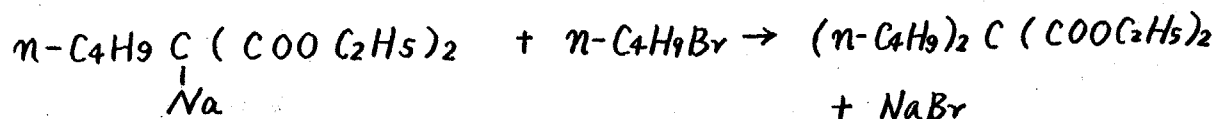
では 他の反応においても 同様の高分子化による効果（即ち PVPD の効果）が見られるであろうか？

同様の方法によって NMPD, PVPD の添加の場合

の値を検討した。

Z-3-2 n -ブチルジエチルマロネート Na 塩 と n -BuBr

の反応における PVPD の効果



上式で示すように C-アルキル化の反応である。

この反応は 極性非プロトン 溶媒の わずかな 添加 (NMPD も含まれ 数%) によって 非常に大きく

促進する事が 報告されている。⁷⁷⁻⁷⁹ また この マロン酸

エステル Na 塩は、ベンゼンのような 無極性炭化水素 溶媒でも 可溶なため 実験上 きわめて 好都合な反応である。

DOX 中、30°C での結果を表 Z-2 に示す。

表 Z-2 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{Na})(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + n\text{-BuBr}$ における PVPD, NMPD の効果

additive	mmol	$k_1 \times 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$	PVPD の効果 $\frac{k_1}{k_1^0}$
—	—	1.1	—
NMPD	2.7	2.1	—
	5.4	2.6	—
	10.8	3.5	—
PVPD	2.7	3.1	2.0
	5.4	4.4	2.2
	10.8	6.2	2.1

反応条件 ; マロン酸エステル Na 塩 0.4 mmol, *n*-BuBr 3.7 mmol
 solvent DOX ; total 20 ml
 Temperature 30.0°C

ここで DOX 溶液中での反応速度定数を k_b , そして
 その系に NMPD, PVPD を添加した場合の反応速度
 定数を 各々 k_N , k_P とする。 いる NMPD に対する
 PVPD の効果 (高分子効果) を表わすため ($k_P - k_b$)
 の値を ($k_N - k_b$) で割った値を 加速因子 (PVPD の)
 とする。 (k_P/k_N で表わす。)

このようにして求めた値を表 2-2 の 最後の棟に
 示した。 いずれの濃度においても ほぼ 2 倍。 即ち
 高分子化による効果は あらわれるが、 1 のウイリアム
 ソン反応の場合に比べると 著しく 小さくなっている。
 この反応で用いる マロン酸エステルの Na 塩は H_2O
 に対して 非常に鋭敏であり、 わずかの量でも
 滴定上 反応が進んでいるように 見える。 (エステル
 加水分解により 生じる $-COONa$ の影響と思わ
 れるが)。 そのため 溶媒, PVPD, NMPD, *n*-BuBr
 の脱水を 厳密に行なわなければならないが 反応
 系としても 都合が良くない。

2-3-3 ($\text{KSCN} + n\text{-BuBr} \rightarrow \text{KBr} + n\text{-BuSCN}$) における PVPDの添加効果

結果を表2-3に示す。

表 2-3 ($\text{KSCN} + n\text{-BuBr}$) における PVPD, NMPD の効果

Ex. No	additive mmol	6hr. 後 yield %	24hr. 後 yield %
SCN-18	—	0	0
-19	NMPD 5.0	5.7	47
-20	PVPD 5.0	13.0	63

反応条件 ; KSCN , 5.7 mmol ; $n\text{-BuBr}$, 3.75 mmol
solvent DOX total 5 ml
temperature $30 \pm 1^\circ\text{C}$

この反応では出発物質である KSCN が DOX に溶解しないので 反応速度定数を求める事ができないため収率で比較をした。この反応も NMPD, PVPD によって反応が促進されるが PVPD 添加と NMPD 添加における程度はほぼ同じで特に高分子にした場合の効果は見られなかった。

2-3-4 メンシトキン反応における PVPD の添加効果

30°C DOX 中での結果を表2-4に示す。

表 2-4 メンシトキン反応 ($(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N + n-BuBr$)
における NMPD, PVPD の添加効果

Ex. No	amine	additive mmol	$k_2 \times 10^{-3}$	k_P/k_H
M- 25	$(CH_3)_2NH$	—	0.81	
28	"	NMPD 5.4	0.99	
24	"	PVPD 5.4	2.66	10
M- 22	$(C_2H_5)_3N$	—	1.71	
34	"	NMPD 5.4	1.90	
23	"	PVPD 5.4	2.00	1.5

反応条件 ; amine 0.25 mmol, $n-BuBr$ 0.125 mmol
solvent Dioxane ; total volume 20 ml
Temperature 30.0°C

加速因子を求めてみると $(C_2H_5)_2NH$ 使用の場合
10倍、 $(C_2H_5)_3N$ を用いた時 1.5倍と amine に
よって変化するのには興味深い。この場合も高
分子化の効果はあるがウィリアムソン反応に比べ
ればまだかなり低い。この反応は前述したよう
に双極子-双極子の反応であり、この型式は

ion-ion, ion-双極子の反応と比較して極性非
プロトン溶媒の加速効果が小さい事が報告され¹³⁾
ているので、その点では都合が良くない。

以上 SN2 反応における 代表的な反応について
PVPD の添加により、極性非プロトン 溶媒の 高分
子化における 効果を調べてみた。

DOX 中、30°C で 相手 RX として *n*-BuBr を用いた
時の効果を表 2-5 に まとめてみた。 また 実験
を行なう上では、求核試薬は 溶解する方が都合
が良いので その点についても 考りなして みた。

表 2-5 SN2 反応における PVPD の効果
30°C, DOX 溶液

反 応	Polymer の効果	求核試薬 の溶解性
$\text{PhONa} + \text{n-BuBr}$	> 100	○
$\text{RC}(\text{COOR}')_2 + \text{n-BuBr}$ Na	~ 2	◎
$\text{KSCN} + \text{n-BuBr}$	~ 1	×
$\text{R}_3\text{N} + \text{n-BuBr}$	1.5 ~ 10	◎

ハロゲン交換 類似の反応を除き、いずれも 高分子化
による効果を示したが、特に ウィリアムソン反応に
おいて その効果が 著しかった。 また、メンシトキン
反応における アミンの種類によって その効果が
異なる点も 興味深い。 しかしここで述べた場合
は 極めて限定された条件で行なっただけで、

必ずしも反応における効果が決定されたわけではない。例えば後述するようにウィリアムソン反応において、溶媒をDOXから C_2H_5OH にかえると全く効果を示さなくなったり、温度によって効果の大きさが変化する。このように条件を変化させると効果がかわるため、反応における高分子効果は、種々の条件でのデータを集めた上で論じなければ意味がない。

表2-5で示した反応において実験を行なう場合、マロン酸エステル Na 塩の使用では H_2O に非常に鋭敏であるため、実験結果にばらつきが生じるので不都合なようである。ハロゲン交換反応では用いる塩が一般に難溶性（有機溶媒に）である事が致命的である。 Li 塩はある程度溶解するが、反応速度の測定法に難点がある。

上記2反応に比べると、メンシュトキン反応、ウィリアムソン反応は実験が比較的に行ないやすく、反応速度測定も容易である。特にウィリアムソン反応は、

DOX中で著しい効果が観察されたので、次章以下でこの反応を取り上げ検討していく。

2-4 ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) における PVPD の効果 —— 加速因子, 反応速度定数の添加PVPDの 濃度依存性について ——

前章でも述べたが、今後いくつかでてくる記号
および表示の意味をここで再確認しておく。

溶媒中の反応速度定数を k_b (b は blank の
意) とし、この系に NMPD、あるいは PVPD を
添加した場合の反応速度定数を、各々 k_N ,
 k_p で表わす。単位はいずれも min^{-1} であり
表には $k_b, k_N, k_p \times 10^4$ の値を示す。

次に低分子類似体 NMPD に対する PVPD の効果
を示す値として加速因子 (k_p/k_N) を定義する。
この値は、 $(k_p - k_b)/(k_N - k_b) = k_p/k_N$
より算出する。従って k_p/k_N は、高分子効果
と数字で示した値である。

DOX 中、 45°C における PVPD の濃度変化と k_p , k_p/k_N
の関係を表 2-6 に示す。

k_p は PVPD 濃度増加とともに増加する。そして
対応する k_N に比べるといずれも極めて大きい。

しかし高分子効果を示す k_p/k_N の値は、 k_p と

は逆に PVPD 濃度増加とともに減少してくる。

ここで少しこの系 (DOX 溶液) における系の異常な様相について述べてみる。

PVPD, PhONa は いずれも単独では DOX に溶解する。

しかし両者を混合すると (いずれも溶液にして) ただちに白色沈澱を生じ、系は不均一になる。この状態は

n -BuBr を加えても変化せず 反応は不均一系のまま進行する。後で詳明に述べるが、この現象は PhONa

が PVPD と錯体を形成したにめであり k_p/k_n の値に対して この現象が非常に重要な意味をもってくる。

この沈澱に エタノールを加えていくと 次第に沈澱は溶解していき、エタノール 15 vol % (全体 20 ml,

PhONa 0.5 mmol, PVPD 2.7 mmol) ですべて溶解し

系は均一になる。所がこの場合は、 k_p , k_p/k_n ともに著しく減少する。(表 2-7 参照)。従って

沈澱の存在する不均一な場合の方がずっと大きな高分子効果を示す結果になった。

さらにエタノールを加えていくと k_p/k_n の値は次第に減少し、同組成の溶液中では PVPD の濃度

とともに k_p/k_n が減少する傾向が見られる。

エタノール増加とともに溶液のみ（ニフランク）でも反応速度が次第に大きくなってくる。 k_p はフランクの値を含むため そのままの値では傾向がはききしないが、フランクの値を差しひいた値 $k_p - k_b$ （ $=k_p$ に相当するか）は エタノール含有量が 0, 15, 25, 50, 100と増加するにつれて 169×10^{-4} , 22.9×10^{-4} , 10.7×10^{-4} , 3.7×10^{-4} , 3.8×10^{-4} とだんだん減少していく。

図 2-1 に k_p/k_n と PVPDの濃度をプロットした。

このように系のエタノールが増加するにつれて即ち系の極性が増大するにつれて k_p/k_n （高分子効果）が減少する事は興味ある事と思われる。そしてエタノール中では、 $k_p/k_n = 1$ となり NMPDと同じ加速効果しか知示さず高分子化の効果が全く見られなくなる。この事は、高分子効果において溶媒の選択が非常に重要であり、またむつかしい事を示している。

表 2-6 ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) の
 反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k'_p/k'_N) の
 添加 PVPD 濃度依存性.

$k, k'_p/k'_N$ / add. mmol	0.5	1.35	2.70	5.40
$k_N \times 10^4$ (min^{-1})	0.10	0.49	1.69	5.90
$k_p \times 10^4$ (min^{-1})	19.5	70.1	169	197
k'_p/k'_N	195	143	100	33

k_b は 0 である。

反応条件 ; PhONa , 0.5 mmol ; $n\text{-BuBr}$, 5.6 mmol

Solvent DOX total 20 ml

Temperature 45.0°C

表 2-7 DOX-ethanol 中の ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$)
 における反応速度定数, 加速因子 (k_p/k_n) の 添加 PVPD
 濃度依存性

additive DOX content %	mmol	0	0.5	2.7	5.4	10.8
a) 100	k_b 0	k_N 0.10 k_P 19.5 k_P/k_N 195	1.69 169 100	5.90 197 33	— — —	
b) 85	k_b 2.7	k_N 5 k_P 8.5 k_P/k_N 58	4.9 25.6 10	7.9 38.8 6.9	17.0 54.3 3.6	
b) 75	k_b 3.0	k_N 3.1 k_P 5.4 k_P/k_N 24	5.0 13.7 5.4	7.0 22.0 4.8	12.9 33.8 3.1	
b) 50	k_b 7.0	— — —	k_N 8.4 k_P 10.7 k_P/k_N 2.6	10.0 13.9 2.3	— — —	
b) 0	k_b 16.0	— — —	k_N 20.4 k_P 20.8 k_P/k_N 1.2	19.9 20.1 1.1	21.8 23.8 1.3	

k_b, k_n, k_p とともに $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$ の値.

反応条件 ; PhONa , 0.5 mmol ; $n\text{-BuBr}$, 5.6 mmol

total volume 20 ml

Temperature 44.0°C

(以後 45°C で行なうので少し値が小さい)

a) 45.0°C heterogeneous

b) homogeneous

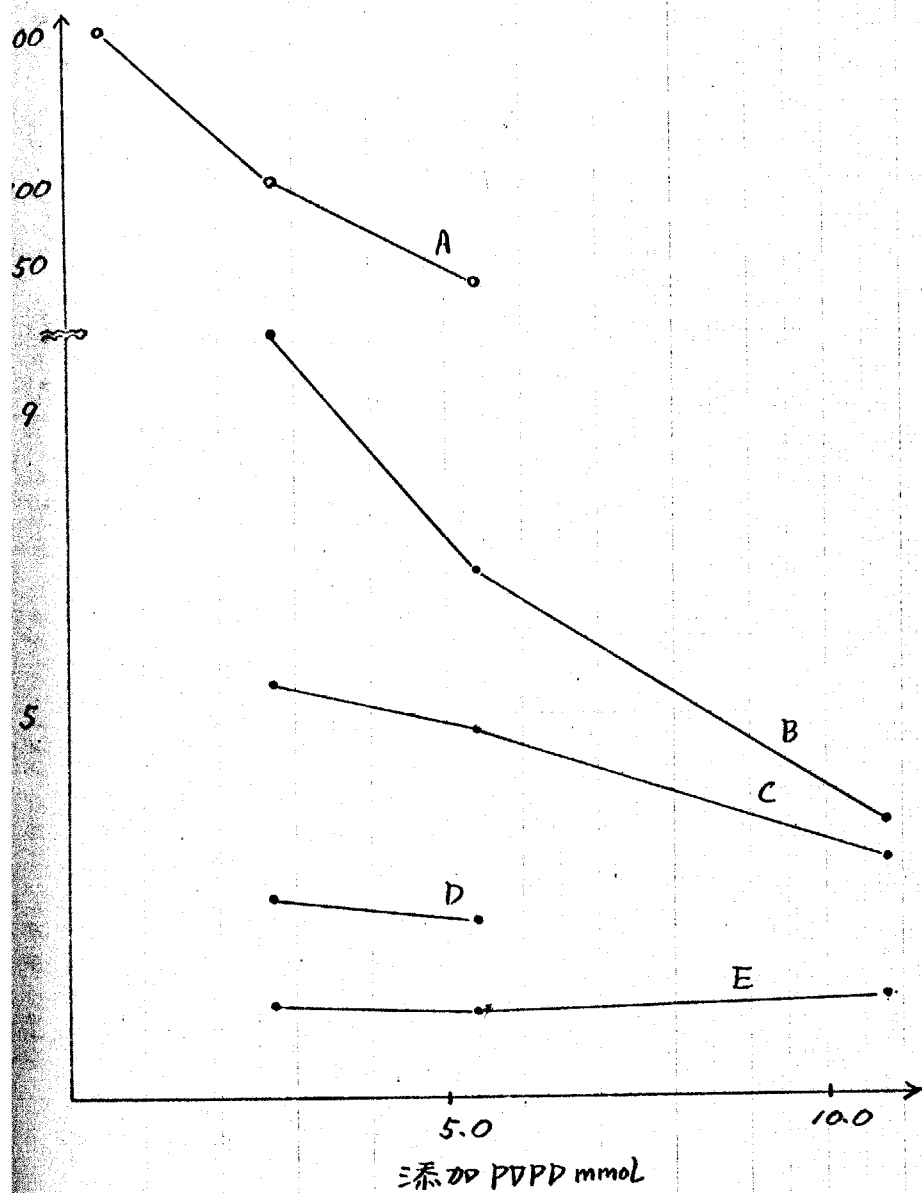


図 2-1 R_p/R_N と PVPD 濃度の関係 (表 2-6, 2-7 より)

- A in DOX
- B in DOX-EtOH (85/15)
- C in DOX-EtOH (75/25)
- D in DOX-EtOH (50/50)
- E in EtOH

2-5 反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p'/k_n) における 添加 PVPD の分子量依存性

高分子化による効果があれば、その効果は分子量に依存するのは当然である。高分子効果と分子量依存性に関する研究例は、いくつか報告されているが、その高分子効果はオリゴマー領域（数量体～数十量体）で飽和する例が多い。

そこで、ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) における k_p , および k_p'/k_n の添加 PVPD の分子量依存性の検討をした。前節までは、PVPD として $\bar{M}_n = 47000$ を用いたが、新たにラジカル重合によって得た $\bar{M}_n = 7200^{(14)}, 117000^{(14)}$ の PVPD を加え、 $k_p, k_p'/k_n$ を測定した。結果を表 2-8 に示し、MW と k_p (この場合は k_n, k_n' が等しいので k_p と k_p'/k_n は比例している) の関係を図 2-2 にプロットした。

この結果、 k_p は分子量依存性を示し、オリゴマー領域では飽和しないようである。 $\bar{M}_n = 47000, 117000$ で k_p がほとんど変化しないことから、47000 ではすでに飽和しているようである。

k_p , k_p/k_w の分子量依存性については 4章で詳しく述べるのでここでは立ち入った議論はさけるが、1. k_p (あるいは k_p/k_w) と分子量依存性は存在する。 2. $\bar{M}_n = 47000$ 以上では少なくとも飽和してしまいその依存性はなくなる。という関係が見られた。本研究では以上の事から特にことわらない限りは、 $\bar{M}_n = 47000$ の PVPD を使用する。

表 2-8 ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) における
添加 PVPD の分子量依存性

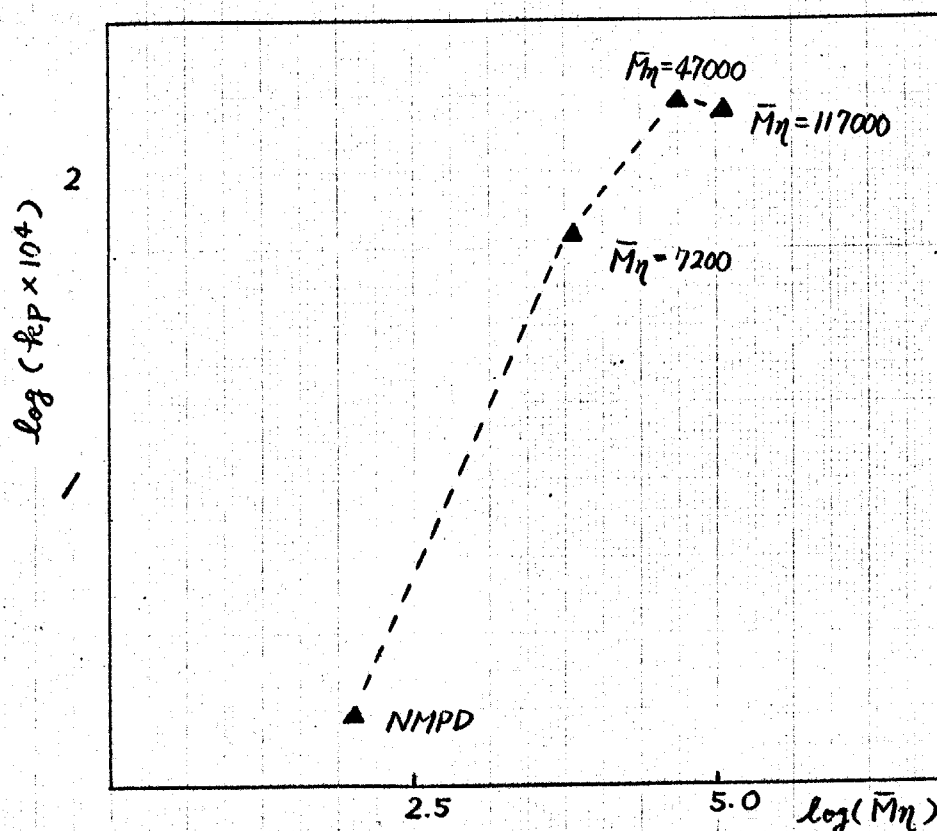
$\text{PVPD } \bar{M}_n$ $k_p, k_p/k_n$	7200	47000	117000
$k_p \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	65.4	169	155
k_p/k_n	39	100	92

反応条件; PhONa , 0.5 mmol; $n\text{-BuBr}$, 5.6 mmol

PVPD, 2.7 mmol total volume 20 ml

Solvent DOX, Temperature 45.0°C

図 2-2 $\log(k_p \times 10^4)$ と $\log(\bar{M}_n)$ の関係.



2-6 反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p/k_n) の 温度依存性

DOX (不均-)系, DOX-イタノール (85/15, v/v 均-)系における k_p , および k_p/k_n の温度依存性を表2-9に示した。

DOX系の場合、30～60℃のすべての範囲で不均-であるがその状態は少し異なっているように思われる。30℃, 45℃においては白色泥澱でさらさらの状態であり、かくはんにより系全体に均-に分散し、止めると底の方に泥澱し上澄みは透明になる。60℃では、泥澱はべたついてきて容器壁にへばり付いてしまい色も黄色味をおびてくる。そしてこの状態で温度を下げると上澄み液が白く濁ってくることでより一部溶解しているようである。(30℃, 45℃では上澄みは全く何もない)。

k_p について温度変化を見ると温度とともに上昇しているが、 k_p/k_n は逆に減少している。

実際には、Arrhenius プロットが直線になることから外見上の変化ほどは反応場の状態は変わっていないようである。

k_p について温度変化をみると、温度とともに上昇しているが、 k_p/k_n は逆に減少している。従って

温度の影響も 高分子効果には 無視できない 因子の一つ
 と思われる。DOX-イタノール (85/15) 系においては、30~
 60°C ですべて均一で 外見上 変化は見られない。
 k_p は 温度とともに 上昇するが、 k_p/k_m は あまり 変
 化がないようである。この点は、DOX 系の 場合と少し
 違っている。

ここで PVPD 添加における DOX 系 (不均一), DOX
 -イタノール (85/15, 均一系) の 活性化エネルギー (E_a) を
 求めてみよう。図 2-3 の Arrhenius プロット から
 DOX 系では、1.40 kcal/mol, DOX-イタノール 系では
 1.72 kcal/mol となる。同様に、DOX 系の NMPD
 添加の場合、DOX-イタノール (85/15) 系の 無添加
 および NMPD 添加の E_a について 求めてみると、
 1.72, 1.74, 1.74 kcal/mol となる。従って DOX 系
 における PVPD 添加の場合は、その 外見上 (不均一)
 とともに 反応機構、あるいは 反応場が 他の系
 とは 異なっている 事が 示唆される。それに 比べ
 ると PVPD 添加でも DOX-EtOH (85/15) においては、
 溶媒 (DOX-イタノール), NMPD 添加 (DOX, および DOX
 -イタノール) の 場合と ほとんど 変わらない事は、

反応機構が類似しているように思われる。

ここでことわっておかなければならない事がある。

我れ我れがこの反応において実際に求めているのは反応速度であって、反応速度定数ではない。反応速度定数は、反応速度を PhONa の濃度で割った値である。

($\text{reaction rate} = k [\text{PhONa}]$ より)

反応速度は増加する場合、必ずしも k の増加とは限らず、濃度項が大きくなっている場合も考えなければならぬ。特に DOX においてはすべての PhONa が PVPD と錯体を作り沈澱しているため、反応は沈澱の中のような局所的な場所で起っているはずである。そうならばこの場合 PhONa の濃度も仕込み量に比べれば著しく高い可能性がある。そのためこのような場合、反応速度から形式的に k を求めても正確に反応の状態を示しているとはいえない。そのためこの論文でいろいろな条件下での k を算出し議論するか、これは通常の反応における k とは限らない。実際には濃度項を含んでいる可能性が考えられる。ただその濃度を測定する事は不可能なため便宜上表わしているだけである。

従ってこの節での E_a の問題においても k が濃度を
含んでいない事を前提としている。

表 2-9 反応速度定数 (k_b, k_N, k_P) と加速因子 (k_P/k_N) の温度依存性

Temperature °C	Solvent $k, (k_P/k_N)$	DOX	DOX-ethanol (85/15, v/v %)
30	k_b	0	0.98
	k_N	0.50	1.57
	k_P	59.2	7.34
	(k_P/k_N)	(118)	(11)
45	k_b	0	3.04
	k_N	1.69	5.32
	k_P	169	29.7
	(k_P/k_N)	(100)	(11)
60	k_b	0.59	12.8
	k_N	6.42	22.4
	k_P	495	108
	(k_P/k_N)	(85)	(9.9)

k_b, k_N, k_P は いずれも $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$ の値

反応条件 ; PhONa , 0.5 mmol ; $n\text{-BuBr}$, 5.6 mmol

PVPD , NMPD , 2.7 mmol total volume 20 mL

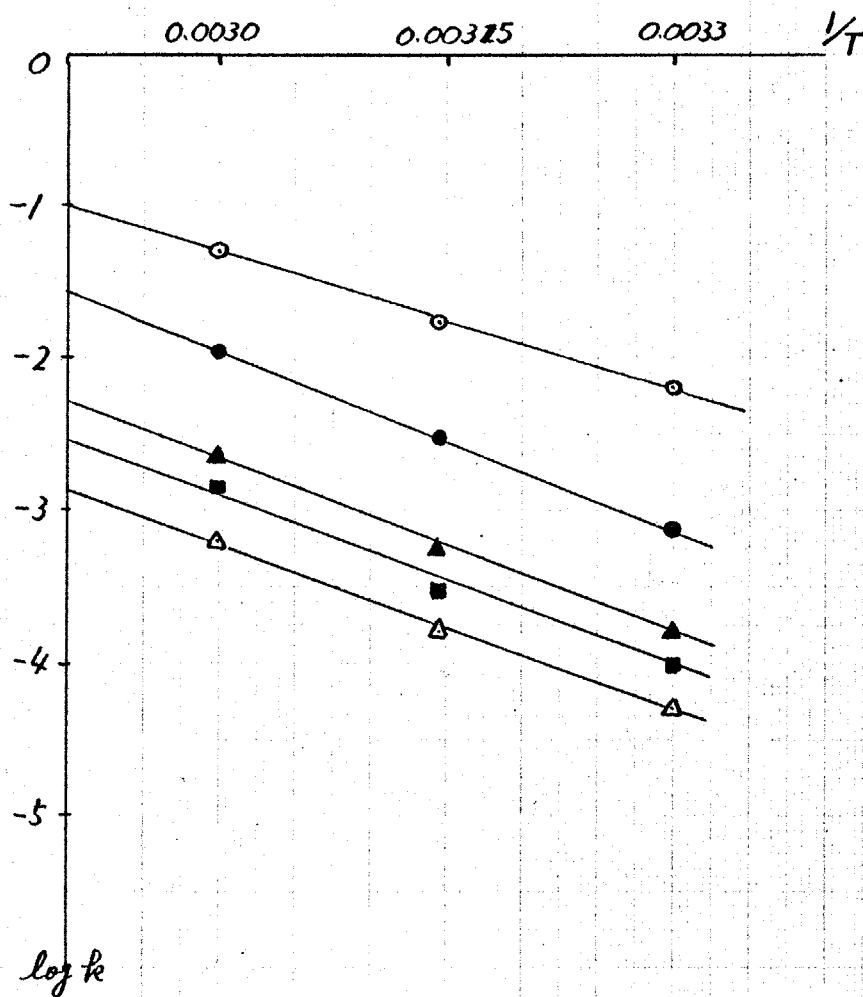


图 2-3 Arrhenius plot
(表 2-9 参照)

add.	solvent	add.	solvent
—○—	PVPD DOX	—●—	PVPD DOX-EtOH (85/15)
—△—	NMPD DOX	—▲—	" "
—■—	" "	—■—	" "

2-7 溶媒変化

2-7-1 エーテル系溶媒

DOXを用いると、PVPD, PhONaはいずれも単独で溶解するにもかかわらず、両者混合により錯体を形成し沈澱になるため不均一状態で反応は進む。しかしこの場合、 k_p および k_p/k_n が著しく大きな値を示した。

THFは、DOXと全く同様の現象が見られこの場合も k_p の値が大きい。ただ k_n の値がDOXに比べ大きくなるので ($\text{DOX } k_n' = 1.69, \text{THF } k_n' = 6.95$) k_p/k_n はDOXに比べると低い。

アニソールはPVPDを溶解するかPhONaは不溶である。両者を混合すると最初のうちはPhONaの細かい粒子が系全体に分散しているが次第に消失していきそれとともにPVPDが沈澱してくる。最終的にはほとんどすべて(仕込み量)が沈澱してしまう。PVPDは溶解することよりPVPD-PhONa complexと考えられる。DOXで洗浄しIRを取ってみると両者が含まれている事からもPVPD単独ではない。

この場合も k_p , k_p/k_n は非常に大きな値を取る。

今度は逆に PVPD 不溶 (ほうじゅんはするか) で PhONa 可溶な DME について調べてみる。この場合も両者を混合すると不均一であるか 時間とともにその状態が変化していき、又液中の PhONa が全くなくなっている事から やはり PVPD-PhONa 錯体が生成したもののと思われる。 k_p はやはり大きな値をとる。ただしこの場合も k_n が異常に大きいため ($k_n=13.1$) k_p/k_n の値は小さい。

ジイソプロピルエーテルは両者とも単独で不溶であり両者混合後も外見上は全く変化しないため状態はわからないが k_p/k_n の値が大きいので相互作用はあるように思う。

以上 ジイソプロピルエーテルを除き 4つの溶媒はいずれも PhONa-PVPD 錯体を形成するようであり (またほぼ定量的に行なわれているか、後述) k_p も大きな値を示す。単独で PVPD あるいは PhONa 不溶という事は せいほど k_p に影響を与えないようである。ただ両者可溶の場合は錯体化がただちに起こるのに比べ、どちらか一方が不溶の場合はある程度の^の時間が必要とされる。 (アソール, DME)

以上から k_p の値は、PVPD, PhONa 単独の溶解性より両者混合の場合の状態比較の方が重要である。

k_p に比べ k_n は溶媒により大きく変化する。(NM PDの溶媒効果)。従って k_p/k_n の値は溶媒によって異なってくるが逆に k_p の値があまり溶媒によって変化しない事は注目すべきである。

2-7-2 バンゼン

バンゼンは PVPD 不溶 (ほうじゅんはするか)、PhONa 不溶のため両者混合すると当然不均一系になる。状態は時間とともに変化していき 混合時間によって k_p が異なる。(時間とともに上昇し、約一週間で一定の値を取る。) この事は バンゼン中でも錯体化が起っている事を示していると考えられる。

k_p の値が一定になるまで相当時間がかかるのは両者不溶のためであろう。 k_p は上記4つに比べると小さいが k_p/k_n は大きい。

2-7-3 アルコール系

イタノール, *n*-ブタノールともに PhONa , PVPD のみならず
両者混合の場合も 沈澱を生ぜず 均一状態である。

そのため反応において有利と思われたが k_p は低く
 k_p/k_u も イタノールで 1.2 倍, *n*-ブタノールで 3.6 倍に過ぎ
ない。この場合第3章で述べるように PhONa の錯体化
の割合が低く この事が原因になっていると思われる。

2-7-4. DOX-イタノール系

第3章で述べるので省略。

以上 表 2-10 に k_b , k_u , k_p , k_p/k_u の値が、
表 2-11 に 溶解性, 錯体化の割合と k_p の関係と
示した。

表 2-10 添加物 (PVPD, NMPD) 存在下での
ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) における
溶媒変化

Solvent $k, k_P/k_N$	$k_b^{a)}$	$k_N^{a)}$	$k_P^{a)}$	k_P/k_N
DOX	0	1.69	169	100
THF	2.26	9.21	169	24
anisole	0.02	1.30	192	150
DME	8.26	21.4	175	13
di(iso-propyl) ether	0.23	0.33	10	100
benzene	0.25	0.77	75	144
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	17.9	20.4	20.8	1.2
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	9.21	10.9	15.3	3.6
DOX	0	1.69	169	100
DOX-ethanol (85/15)	3.04	5.32	29.7	11
DOX-ethanol (75/25)	3.50	5.50	13.7	5.1
DOX-ethanol (50/50)	8.52	11.0	14.2	2.3
ethanol	17.9	20.4	20.8	1.2
DOX	0	1.69	169	100
DOX-benzene (75/25)	0	1.27	168	132
DOX-benzene (50/50)	0	1.18	142	120
benzene	0.25	0.77	75	144

a) $k \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ の値

反応条件 ; PhONa , 0.5 mmol ; $n\text{-BuBr}$, 5.6 mmol
 PVPD , NMPD , 2.7 mmol

Total volume 20 ml

Temperature 45.0°C

表 Z-11 種々の溶媒における PVPD, PhONa 及び両者混合の場合における溶解性, 錯体形成の有無と反応速度定数 (k_p)

Solvent	Solubility	PVPD	PhONa	PVPD + PhONa mixture	complex ^{a)} 有無, %	$k_p \times 10^4$ (min ⁻¹)
DOX		○	○	×	○ 100	169
THF		○	○	×	○ 100	169
anisole		○	×	×	○ ~100	192
1,2-DME		△	○	×	○ ~100	175
di(isopropyl) ether		×	×	×	? ?	10
benzene		△	×	×	○ ?	75
C ₂ H ₅ OH		○	○	○	○ 37	20.8
n-C ₄ H ₉ OH		○	○	○	○ 62	15.3
DOX		○	○	×	○ 100	169
DOX-C ₂ H ₅ OH (85/15)		○	○	○	○ 81	29.7
" (75/25)		○	○	○	○	13.7
" (50/50)		○	○	○	○ 45	14.2
C ₂ H ₅ OH		○	○	○	○ 37	20.8
DOX		○	○	×	○ 100	169
DOX-benzene (75/25)		○	○	×	○ 100	168
"		○	○	×	○ 100	144
benzene		△	×	×	○ ?	75

Solubility ○; soluble △; swelling ×; insoluble

a) 3章 参照

条件; PhONa, 0.5mmol, PVPD 2.7mmol

Total volume 20ml Temperature 45.0°C

2-8. ウィリアムソン反応における $n\text{-RBr}$ の変化と 添加 PVPD の効果

前章までは、アルキルハライドとして $n\text{-BuBr}$ を用いて行なったが、この章では アルキル鎖のより長い $n\text{-Octyl}$ (C_8H_{17} -), および $n\text{-Cetyl}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ -) を用い PVPD の添加効果を検討した。

表 2-12 に 45°C , DOX 中の結果を示す。

$n\text{-Octyl}$, $n\text{-Cetyl}$ の場合も $n\text{-BuBr}$ と同様 DOX 中では 不均一状態 で反応は進行する。しかし得られた k_p の値は 著しく異なり、 $n\text{-Octyl}$ 基で $n\text{-Butyl}$ 基の 約 $\frac{1}{2}$ に、 $n\text{-Cetyl}$ 基では 約 $\frac{1}{4}$ に減少する。NMPD 添加の場合は、 R に関係なく ほぼ一定である事から (k_N の値 参照) k_p の変化は、PVPD の効果による事は 明らかである。

このような 試薬に対する 選択性 が示される事も、加速効果とともに 高分子化による効果における 大きな 特徴である。5章で 詳細な検討を行なう。

表 2-12 ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-RBr}$) の $n\text{-RBr}$ の変化と PVPD の添加効果

$k, k_p/k_n$ $n\text{-RBr}$	C_4	C_8	C_{16}
$k_b \times 10^4$	0	0	0
$k_n \times 10^4$	1.69	1.81	1.68
$k_p \times 10^4$	169	98.0	37.8
k_p/k_n	100	54	22

反応条件 ; PhONa , 0.5 mmol ; $n\text{-RBr}$, 5.6 mmol
 PVPD , 2.7 mmol total volume 20 ml

Solvent DOX

Temperature 45.0°C

2-9 ウィリアムソン反応 ($R'ONa + n-BuBr$) における Na 塩
の変化と添加 PVPD の効果

2-9-1 Na β -ナフトキシド (β -NapONa と略) の場合
PhONa の代わりに β -NapONa を用いると、DOX 中
では同様の現象が表われる。即ち PVPD と β -NapONa
混合により沈澱が生じ不均一になる。そしてこの場合
も上澄みに β -NapONa が全く存在しない事から
 β -NapONa はすべて PVPD と錯体を形成していると思わ
れる。

表 2-13 に示した結果より k_p , k_p/k_n の値
も大きく、これも DOX 中と同様である。この系にイタ
ノールを添加していくと次第に沈澱は溶けていくが
PhONa の場合のように 85/15 では完全に溶解せず
DOX-イタノール (75/25) でようやく均一になる。従って
少し錯体の状態が違っているようである。

不均一から均一系にするとやはり k_p , k_p/k_n へ
の影響は大きく、いずれも激減する。イタノール
中ではもちろん均一系であるが PhONa と同様
全く高分子化による効果は表われなかった。

表 2-13 ウィリアムソン反応 (β -NapONa + n -BuBr)
 における 添加 PVPD の効果

— β -NapONa 使用 —

solvent $k_b, k_p/k_n$	DOX heterogeneous	DOX-イソノール (75%) homogeneous	イソノール homogeneous
k_b	0.30	3.19	11.0
k_n	1.89	4.85	13.0
k_p	130	16.7	13.2
(k_p/k_n)	(81)	(8.1)	(1.1)

k_b, k_n, k_p は $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$ の値

反応条件 ; β -NapONa, 0.5 mmol ; n -BuBr, 5.6 mmol

PVPD, 2.7 mmol total volume 20 ml

Temperature 45.0°C

2-9-2 p -(t -C₈H₁₇) PhONa (t -C₈-PhONa と略) の場合

t -C₈-PhONa を用いると、DOX 中では PhONa や前述の β -NapONa の場合と様相が全く異なってくる。

t -C₈-PhONa は PVPD と DOX 中で混合しても沈澱が生いず (24 時間 放置しても沈澱せず) 全く均一系のままである。従って 均一, 不均一かどのように k_p , k_p/k_n に影響するのか調べるのに極めて好都合である。表 2-14 にその結果を示した。

k_p は PhONa, β -NapONa に比べると減少しているが他の均一系 (DOX-イタノル (85/15), PhONa 使用) に比べればまだずっと大きな値である。

k_p/k_n は 36 倍と PhONa の場合の $\frac{1}{3}$, β -NapONa の場合の $\frac{1}{2}$ に減少している。明らかに外見上の違い

(均一系, 不均一系) がその効果に反映している。

第 3 章で述べるが t -C₈-PhONa の場合 均一にもかかわらず PVPD と t -C₈-PhONa は 100% 錯体化している事が示された。それにもかかわらず沈澱しない事実は、錯体の状態が PhONa, β -NapONa とはかなり異なっている事を示している。

これらの事から 必ずしも 錯体化の割合だけ

では、加速効果を十分に説明する事ができず、その状態（この場合外見上 均一、不均一になって表われているか）によっても大きな影響を受けるようである。

次にこの系にイタノールを加えていくと DOX-イタノール (85/15, v/v) では PhONa の場合と同じように k_p , k_p/k_n が大きく減少する。そしてイタノール中では加速 (polymer化による) は全く見られない。

温度変化により 活性化エネルギー (E_a) を求めると DOX 中では 1.38 kcal/mol , (DOX-イタノール中 (85/15) では 1.77 kcal/mol) となり、2-6 で求めた PhONa (DOX中) 使用の場合と同様の結果になる。

さらに同じ均一系 (DOX-イタノール (85/15), PhONa 使用) であっても DOX 中, $t\text{-C}_8\text{-PhONa}$ の場合は k_p , k_p/k_n の値は ずっと大きい。

以上のような結果をまとめてみると、 $t\text{-C}_8\text{-PhONa}$ が DOX 中で均一になり k_p , k_p/k_n が PhONa , $\beta\text{-NapONa}$ に比べ減少しているが、他の均一系 (DOX-イタノール, PhONa 使用) とは異なり やはり DOX 溶液 PhONa 使用の不均一系に近い事を示していると考えられる。

このように $t\text{-C}_8\text{-PhONa-PVPD}$ は、外見上は PhONa や $\beta\text{-NapONa}$ の場合と異なり、 E_a から見ればよく似て

いる事になる。 k_p , k_p/k_n の値が異なり、

E_a の議論は 2-6 で述べたように必ずしも正確でないので、やはり反応場が少し異なっていると考えの方が妥当なように思う。

$t\text{-C}_8\text{-PhONa}$ を用いて得られた新しい重要な知見は、錯体化の割合に加えてその状態が k_p , k_p/k_n に大きな影響を与える事が示された点であろう。

表 2-14 ウィリアムソン反応 ($t\text{-Cs-PhONa} + n\text{-BuBr}$)
 における添加 PVPD の効果

— $t\text{-Cs-PhONa}$ 使用 —

$k_b, k_p/k_n$ / Solvent	DOX homogeneous	DOX-イタリル ^(8%) homogeneous	イタリル homogeneous
k_b	0.08	5.54	28.0
k_n	2.63	10.4	29.3
k_p	92.0	27.4	29.8
(k_p/k_n)	(36)	(4.5)	(1.4)

k_b, k_n, k_p は $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$ の値

反応条件 ; $t\text{-Cs-PhONa}$, 0.5 mmol ; $n\text{-BuBr}$, 5.6 mmol

PVPD, 2.7 mmol total volume 20 ml

Temperature 45.0°C

2-10 まとめ

ウィリアムソン反応における PVPD の添加効果をまとめてみると

- (1) PVPD の濃度増加に伴い k_p は増加, k_p/k_n は減少する。
- (2) 添加 PVPD の分子量増加とともに k_p , k_p/k_n は増加する。 $\bar{M}_n = 47000$ でこの傾向はなくなりそれ以上では k_p , k_p/k_n は飽和する。
- (3) 温度増加とともに k_p は増加するか k_p/k_n は減少する。
- (4) 溶媒においては PVPD-PhONa 錯体を形成し、不溶な場合 k_p が大きく、均一系で反応が進む場合は小さい。
- (5) RX , $R'ONa$ によって k_p , k_p/k_n の値が異なってくる。高分子による効果が一様でなく、試薬に対する選択性を示してくる。

以上現象を並べてみたが、その内容の詳細な検討は 3 章以下で行なう。

< 文献 >

- 1) C. Vogel, Ph.D. Thesis, Purdue University, June, 1960
- 2) N. Kornblum, P.J. Berrigan and W.J. leNoble., J. Amer. Chem. Soc. 85(20) 1141 (1963)
- 3) R. Adams and R.M. Kamm, "Organic Syntheses," Coll. Vol. 1, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1941, P250.
- 4) J. Ugelstad, A. Bege and H. Listou., Acta. Chem. Scand. 19 208 (1965)
- 5) N. Kornblum and A. P. Lurie., J. Amer. Chem. Soc. 81(5) 2705 (1959)
- 6) K. Okamoto, S. Fukui and H. Shingu., Bull. Chem. Soc. Japan 40 1925 (1967)
- 7) H. E. Zaugg, B.W. Horrom and S. Borgwardt, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2895 (1960)
- 8) H. E. Zaugg, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2903 (1960)
- 9) H. E. Zaugg, *ibid.*, 83, 837 (1961)
- 10) 米田, 北野, 福井, 工化 65(11) 1816 (1962)
- 11) 岡本邦男, "求核置換反応 S_N2 反応 (講座有機反応機構 3)", 東京化学同人 (1968)

12) E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1935, 244

13) A. J. Parker, Quart. Revs. (London), 16, 163 (1962)

14) 4-2 参照,

第3章 高分子効果の解析

3-1 はじめに

高分子効果とは低分子の集合状態によって発現する種々の性質や機能が、高分子では集合状態ではなく1分子で再現性よく充分発現するという事は容易に考えられるところであり、同時にそれが高分子の特長の一つと考えられうる。

1分子で機能を実行している生体高分子はその良い例であろう。

こうしたことから、高分子効果は高分子の場の効果の面から見る事ができる。

もちろん高分子効果と一言でいってもその範囲が広い。ため解釈や考え方も種々異なるため、ここでは特に高分子による加速効果について考えてみる。このような効果発現には 1) 高分子と基質間の選択的相互作用 2) 反応場における活性化、が極めて重要な役割を演じている。

1)についてはポリイミダズルによる活性エステルの加水分解におけるポリマー-基質間の疎水性相互作用^{1),2)}や伊勢³⁾ら、Morawetz⁴⁾らの高分子電解質存在下でのイオン反応における電解質-イオン間の静電相互作用が著名である。

(2) については、例えば 高分子融媒 における 隣接官能基効果^{5,6)} や マトリックス重合^{7,8)} などにおいて見られる。

本研究においても 高分子と基質(試薬)の間には 溶媒和に 基づく 相互作用 や 活性化 が考えられるので これらの事を 中心に 検討した。

3-2 PhONa - PVPD 錯体

— PhONa の PVPD 近傍への局所的な濃縮効果について —

前章でもたびたび述べたように、DOX 中で PhONa と PVPD を混合すると白色沈澱を生じ不均一状態になる。PhONa, PVPD は単独では DOX に溶解する事から PhONa と PVPD の間に相互作用があり不溶性沈澱を生成すると考えられる。このような現象が起きた場合、特に著しい加速効果が現われるためこの原因となる沈澱の解析を試みた。

まず実験条件と同様 PhONa 0.5mmol, PVPD 2.7mmol を DOX 20ml 中で混合し析出した沈澱を N_2 下で口過する。口別した沈澱を乾燥 DOX で数回洗浄し、室温、真空ポンプで乾燥させる。

一方口液、および洗液は、その中に含まれている PhONa の量を酸-塩基滴定により求めた。

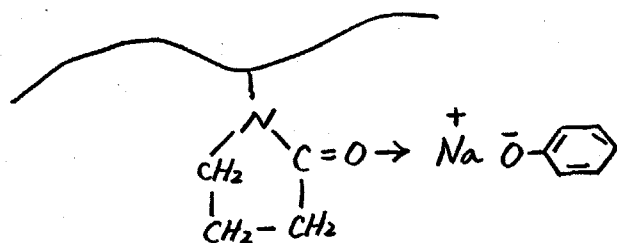
滴定の結果、PhONa は口液、洗液とも全く含まれていない事がわかった。従って PhONa 0.5mmol は全量沈澱の方に含まれている事になる。

また口液、洗液をジエチルエーテル中に落としても
(PVPD 不溶)
ほとんど何も出てこない事から PVPD もすべて沈澱している事がわかった。

乾燥した沈澱を I.R. スペクトルで調べてみると、
PhONa, PVPD より構成されている事がわかった。

これらの事から PhONa と PVPD は 錯体を形成
していると考えた。これは、PVPD の低分子類似体で
ある NMPD が、PhONa と 1:1 錯体を形成する事を
見出した事からも支持される。⁹⁾ 又、NMPD と類
似の性質や構造をもつ DMF, DMAc が種々の
塩と錯体を形成したり、あるいは溶液中で塩基
と溶媒和錯体を作る事が知られている。
いずれも C=O が カチオン種に配位している。

従って PhONa と PVPD も 一種の溶媒和錯体
が形成されているのではないだろうか。即ち PVPD
のヘンダントであるピロリドンのカルボニル酸素が PhONa
の Na カチオンに配位する下図のような構造である。



ただし IR から C=O の吸収は 特に移動してはい
ない。(NMPD-PhONa 錯体の場合も同様)

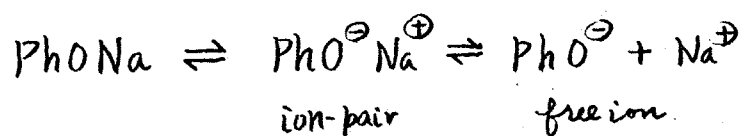
このように PhONa がすべて PVPD と錯体を形成し沈澱してしまう事は、 PVPD による PhONa の局所的な濃縮を意味している。 PhONa は DOX 溶液中に全く存在せず、 PVPD と錯体を形成し PVPD 鎖近傍か、あるいは、 PVPD domain 中に局所的に分布している事になる。そして $n\text{-BuBr}$ との反応はすべてこの濃縮された部分で起こるため 反応における濃度項の増加、従って反応速度が増加あると考えられる。

ここで生成する沈澱の原因とその内部について推定してみよう。ピロリドンが PhONa に対して配位する場合、1つとは限らない。一般の錯体においてもいくつかの溶媒分子が配位するのが多い。

そこでいくつかのペンダントピロリドンが PhONa に配位すれば、 PVPD 鎖が収縮してくる。そのために DOX 中で溶解しきれず沈澱する事が考えられる。

あるいは、分子間で PhONa にピロリドン基が配位しあたかもイオン架橋のようになり gel 化して沈澱する事も考えられる。(これはあとで否定)¹⁰⁾

このように PVPD の構造が収縮すれば、錯体化した PhONa の近傍は DOX 分子が追い出されほとんどピロリドン基で満たされてしまう。PhONa が PVPD により濃縮されると同時に PVPD 収縮によりピロリドン基の濃縮も同時に起こる。このような環境においては PhONa に対してピロリドン基が共同的に作用し、さらにこの環境の大きな誘電率のため (ピロリドン基で満たされているため あたかも NMPD バルクの状態に近くなっているのではないかと) PhONa のイオン化 (活性化) が促進されると思われる。



従って反応性が異常に大きくなると推定できる。

この事は、PVPD が吸着席と活性席の両方の割合をしている事を意味する。

それでは果して PVPD は PhONa をどの程度まで濃縮できるのであろう。この事を調べるため $[PVPD]/[PhONa]$ を種々変化させてその上澄み液の滴定より調べてみた。表 3-1 に結果を示す。

表 3-1

Ex. No	PhONa mmol	PVPD mmol	$\frac{[PhONa]}{[PVPD]}$	PhONa % in precipitate	$k_p \times 10^4$ (min. ⁻¹)
1	0.5	5.4	0.09	100	197
2	0.5	2.7	0.18	100	169
3	0.5	1.35	0.37	100	70.1
4	0.5	0.5	1	100	19.5
5	0.5	0.1	5	97	~0
6	0.5	0.05	10	66	~0
7	0.5	0.025	20	16	~0
8	0.5	—	∞	0	~0

この表より一応 PVPD 1 個 (ピロリドン基) に対して PhONa 5 個まで濃縮 (錯体化) する事が可能なようである。しかしたとえ 100% 錯体化が達成されても k_p はほぼ 0 であり単に濃縮だけでは加速されないようである。 $[PhONa]/[PVPD]$ の比が減少するにつれて PhONa に配位したり近傍にくる PVPD (ピロリドン基) が増加するにつれて k_p が増加

している事は、活性化も必要である事を示唆している。(すべて100%錯体化していても)

次に加速因子がDOXに比べ大きく減少しているDOX-エタノール系や *m*-ブタノール中の状態を検討してみる。しかしこれらの溶媒中ではDOX中のように沈澱を生成しないため同様の方法では測定ができない。そこでPVPDの代わりに不溶性のPVPD gel (15%架橋, 7-2 参照) を用いて PhONa との錯体の割合を調べた。

実験方法は、2.7 mmol PVPD gel を溶媒に入れて十分ぼうじゅんさせた後、 PhONa を加え (0.5 mmol) 一定時間 かくはんする。それから N_2 下で口過し口液の PhONa の量を滴定して求めた。

表 3-2 に その結果を示した。まず PhONa の錯体化が100%であるDOX中で、gel化PVPDを用いて測定すると gel の方も完全に PhONa と錯体を形成する事を示した。一応同じ能力があると考えられるのでDOX-エタノール、*m*-ブタノールについても測定してみた。

DOX-エタノール (85/15) では 81% となる事から 19% の PhONa が PVPD より解離して溶液中に存在する。

DOX-エタノール (50/50) では 半分以上が解離してしまう。
 しかし 加速効果がほとんど見られなかった エタノール中
 においても 37% の PhONa は PVPD と錯体を形成して
 いる。加速効果が 3.6 倍と低い値を示す m -ブタノール
 中では 62% の PhONa が PVPD と錯体を形成している。

そこで 加速効果との関係を見るため 加速因子
 k_p/k_n と 錯体化の割合 (%) を図 3-1 にプロットした。
 後述するように 架橋 PVPD を用いると k_p , k_p/k_n の値
 が多少変化する。ただ傾向はほぼ同じであるため
 ここでは PVPD を値を用いた。

一応 k_p/k_n と 錯体化の割合 (%) の間は相
 関関係を示すか 単調増加の関係ではない。

例えば エタノール中で $k_p/k_n = 1.1$ とほとんどないに
 もかかわらず 37% も錯体化しており、また DOX 溶媒
 においては増加 (k_p/k_n) が激しすぎる。

この事は 錯体形成による PVPD 近傍への濃縮
 効果だけでは 加速因子は十分説明できず、錯体化
 とそれに続く活性化が重要であることを示している。

表 3-2 種々の溶媒におけるポリマーと錯体を形成
する PhONa の割合.

Ex. No	solvent	ポリマーと錯体を 形成した PhONa の割合 (%)	用いた Polymer
1	DOX	100	PVPPD
2.	DOX	100	PVPPD gel *
3	DOX-ethanol (85/15, %)	81	PVPPD gel *
4.	DOX-ethanol (50/50)	45	PVPPD gel *
5.	ethanol	37	PVPPD gel *
6.	n-butanol	62	PVPPD gel *

* 15% 架橋 PVPPD (架橋剤: α -ジビニルベンゼン)

反応条件

PVPPD, PVPPD gel, 2.7 mmol, PhONa 0.5 mmol,

Total volume 20 ml, Temperature 45.0°C

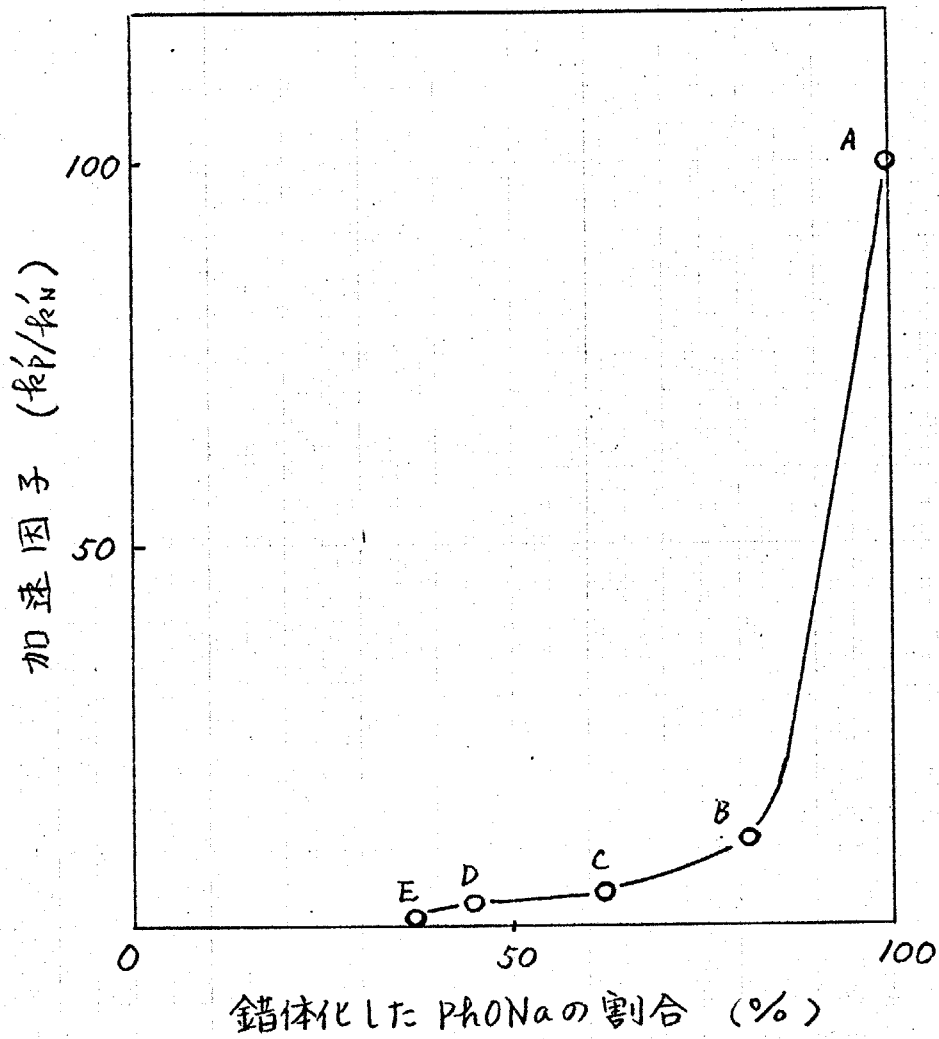


図 3-1 (k_p/k'_N) と 錯体化した PhONa の割合
との関係

A; DOX B; DOX-ethanol (85/15) C; n-butanol
D; DOX-ethanol (80/50), E; ethanol

次に同様の実験を $t\text{-Cs-PhONa}$ について調べてみた。この場合は DOX 中でも均一であるのですべて gel 化 PVPD (15% 架橋) を用いて測定した。

表 3-3 に その結果を示す。DOX 中 均一にも かわらず 錯体化は 100% になっている。ただこの場合 PVPD-($t\text{-Cs-PhONa}$) が溶けているため PhONa の所でのバタのように非常に収縮した構造は取っていないであろう。従って PhONa で推定したような活性化が十分に起っているかどうかは不明である。 k_p/k_n の値が PhONa で 100, $t\text{-Cs-PhONa}$ で 36.1 かないのは このためではないだろうか。

DOX-イタノール, イタノールでは PhONa の場合とほぼ同様の傾向を示している。図 3-2 に k_p/k_n と 錯体化の割合をプロットしてみたが 図 3-1 で示した PhONa の場合とよく似ている。即ちほとんど加速因子がないにもかかわらず 錯体化は 50% もおこっており、DOX 中で急激に k_p/k_n が増加する事である。原因は 多少の差はあるが PhONa の場合と同じであろう。

表 3-3 DOX-ethanol 混合溶液中でのポリマー
と錯体を形成する $p-(t-C_6H_4)-PhONa$ の割合

Ex. No	solvent	ポリマーと錯体を形成した $t-C_6H_4-\text{C}_6H_4-ONa$ の割合
7	DOX	100
8	DOX-ethanol (85/15)	81
9	DOX-ethanol (50/50)	55
10	ethanol	53

いずれも 15% 架橋 PVPD を使用

反応条件

PVPD gel, 2.7 mmol ; $t-C_6H_4-PhONa$ 0.5 mmol

Total volume 20 mL, Temperature 45.0 °C

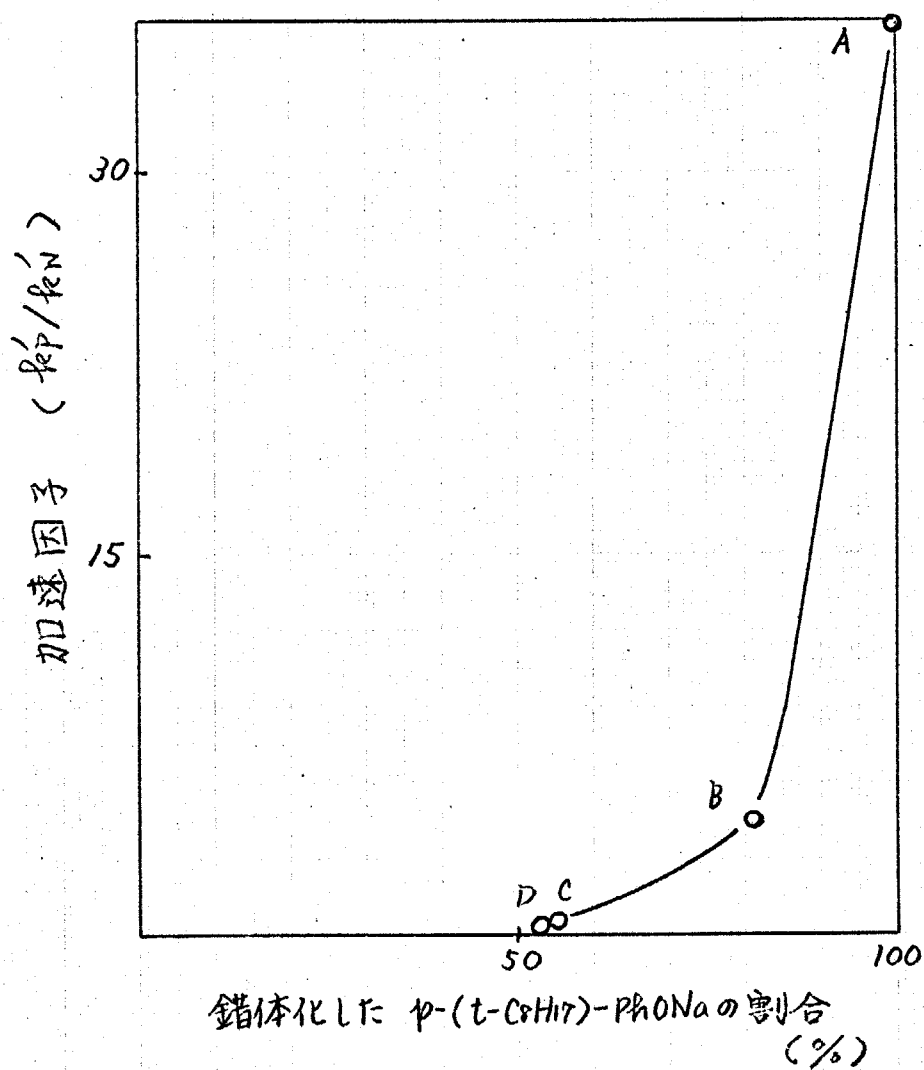


図 3-2 (k_p/k_n) と錯体化した $p-(t-C_4H_9)-PhONa$ の割合との関係

A; in DOX B; in DOX-ethanol (85/15)

C; in DOX-ethanol (50/50), D; ethanol

3-3 PhONa の UV スペクトル

—— PhONa の活性化 について ——

3-2 で述べたように PhONa の濃縮効果だけでは十分に加速効果を説明する事ができなかった。これは濃縮された PhONa における活性化の状態の問題となる事を示唆する。そこで PhONa の UV スペクトルより PhONa の状態を調べた。

まず DOX 中の UV スペクトルを図 3-3 に示した。303 $m\mu$ に大きな吸収があり、284 $m\mu$, 277 $m\mu$ にショルダーが見られる。

この系に NMPD を添加していくと 284 $m\mu$, 277 $m\mu$ の吸収が徐々に大きくなり、逆に 303 $m\mu$ の吸収が少しずつ高波長側にずれながら減少していく。そして PhONa のモル数に対して NMPD のモル数 20000 (NMPD 30 vol%) でほぼ 3 つの吸収の大きさが同じになる。さらに NMPD を加えていくと 277, 284 $m\mu$ の方が 315 $m\mu$ より大きくなってしまい、NMPD 中ではついに 315 $m\mu$ の吸収は消失してしまう。そして 277, 284 $m\mu$ のみになり 277 $m\mu$ の方が

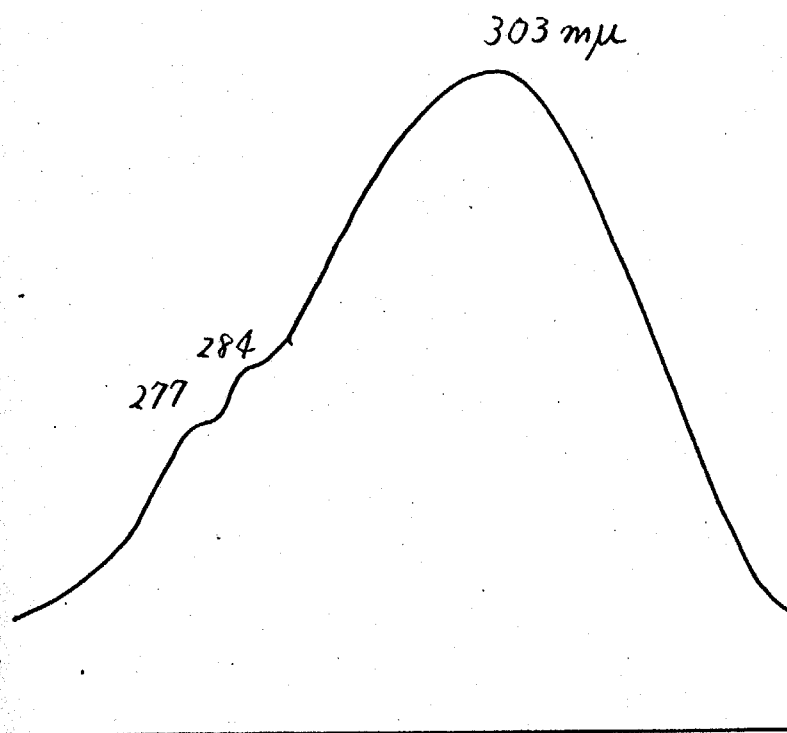
わがかりではあるが $284\text{ m}\mu$ より大きくなっている。

図 3-4 に その経過を示した。

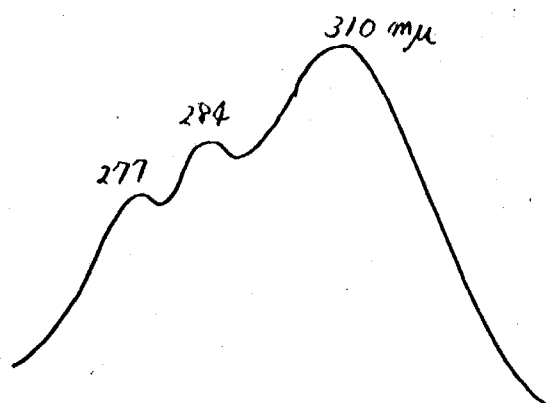
DOX 中では、 PhONa は イオン対の状態 で存在していると思われる。NMPD を添加するに従い、NMPD の Na^+ への溶媒和、さらに系の誘電率の増加により PhONa は だんだん 解離が促進されるようになるであろう。そして NMPD 中では、solvent separate ion-pair かあるいは free ion の状態まで進んでいると思われる。

そうすれば、 $303\text{ m}\mu \sim 315\text{ m}\mu$ に当たる吸収は、^{接触}解イオン対に相当し、 $277\text{ m}\mu$, $284\text{ m}\mu$ は、solvent separate ion-pair か free ion の吸収に対応できる。これらの吸収の帰属は報告されておらず、まだはっきりとは断定できない。

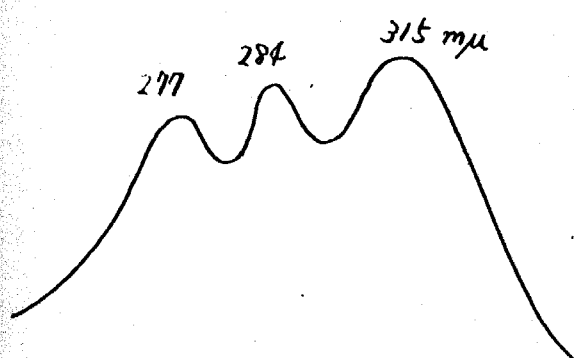
いずれにしても、 PhONa の解離が進むにつれて PhONa の UV スペクトルも連続的に変化していき、そのため $277\text{ m}\mu$, $284\text{ m}\mu$ の吸収が解離の進んだ状態を反映している事はまちがいないだろう。



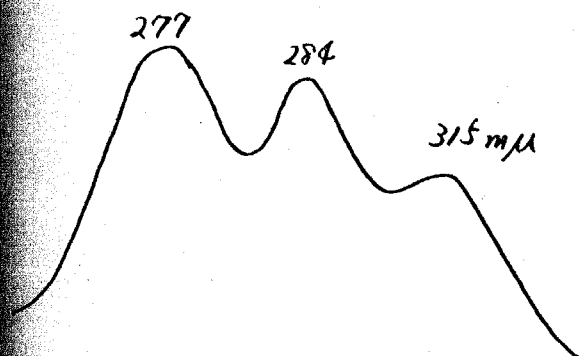
3-3 UV spectrum of PhONa in dioxane



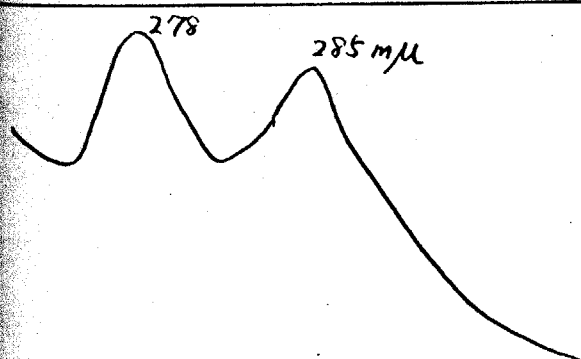
$$\frac{[NMPD]}{[PhONa]} = 5000$$



$$\frac{[NMPD]}{[PhONa]} = 20000$$



$$\frac{[NMPD]}{[PhONa]} = 30000$$



$$\frac{[NMPD]}{[PhONa]} = 58000$$

(NMPD bulk)

3-4 PhONaのDOX中でのUVスペクトルに NMPDを右の割合で添加した場合のUVスペクトル

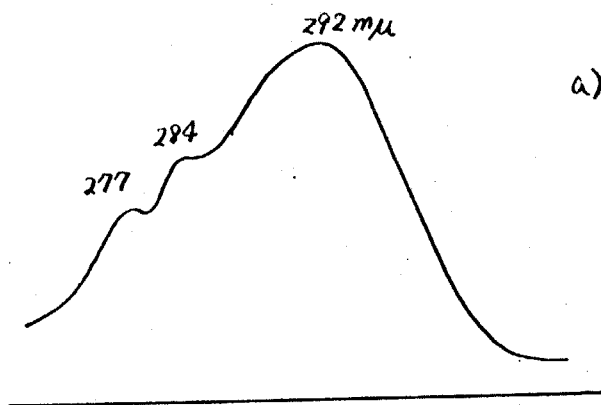
次に PVPD 添加の場合の PhONa のスペクトルを測定してみる。しかし DOX 中では前述の如く PVPD と PhONa の錯体形成により白濁し UV スペクトルを測定できない。加速効果が最大である所が測定できないのは全く残念である。DOX-エタノール (85/15) 中で測定しこの点から推定する事にある。

DOX 中にエタノールを 15 vol % 加えると、 PhONa の吸収は、わずかに 277, 284 $m\mu$ が大きくなり、303 $m\mu$ が 292 $m\mu$ にシフトする。全体の形としては DOX 中とそれほど変わらない。この系に PVPD を添加していくと、NMPD 添加の場合と同様に 277, 284 $m\mu$ の吸収が増加していき、292 $m\mu$ の吸収が逆に減少していく。さらに PVPD を加えていくとついには 292 $m\mu$ の吸収は消失してしまい 277, 284 $m\mu$ の吸収のみになる。そしてこのスペクトルは、NMPD 中の PhONa のスペクトルとほとんど一致している。図 3-5 にその経過を示してある。

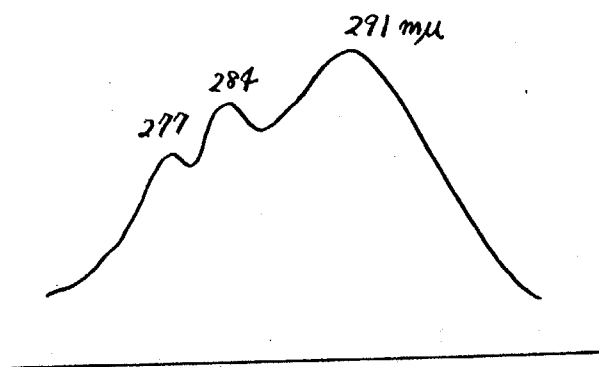
しかし NMPD の場合と異なり PVPD 添加の場合は、添加モル数は極めて少量である。例えば、277, 284, 315 $m\mu$ (PVPD の場合 292 $m\mu$) の吸収

帯の大きさがほぼ等しくなるためには PrONa に対して NMPD は モル数で 20000 倍 加えたのに対し PVPD の場合は わずか 80 倍に過ぎない。さらに PVPD は 200 倍のモル比で NMPD 中 (モル比 58000) と同じスペクトルを与える。

この事実は、 PrONa の解離が NMPD に比べ PVPD の場合 極めて少量で十分であることを示している。この傾向はおそらく DOX 中ではもっと進んでいるのではないだろうか。(3-2 泥澱の構造の推定の部分 参照)。

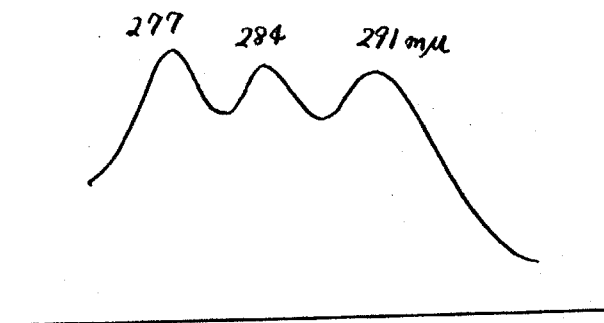


a) DOX-Ig1-l (85/15) 中の PhONa の UV スペクトル



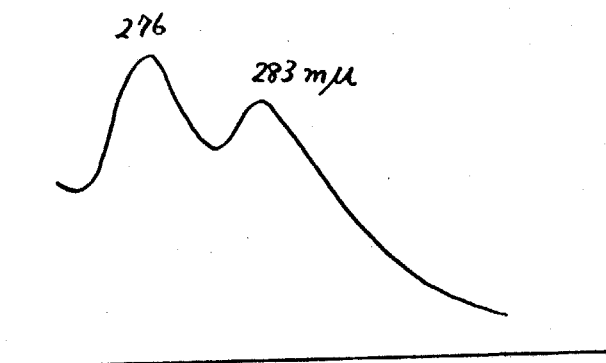
a) の系に PVPD を添加

$$\frac{[PVPD]}{[PhONa]} = 50$$



a) の系に PVPD を添加

$$\frac{[PVPD]}{[PhONa]} = 80$$



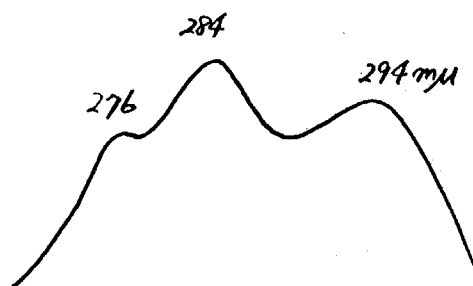
a) の系に PVPD を添加

$$\frac{[PVPD]}{[PhONa]} = 200$$

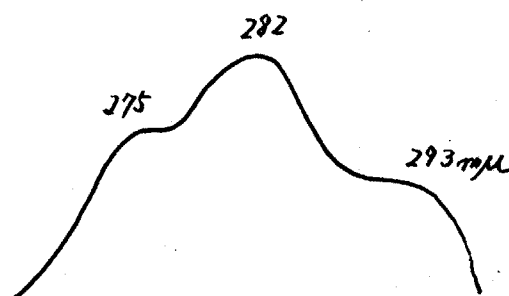
図 3-5 UV spectra of PhONa in DOX-Ig1-l (85/15) in the presence of PVPD.

同様の測定を *m*-ブタノール 及び エタノール 中で
 行なってみよう。図 3-6 に これらの溶媒中での UV
 スペクトルを示す。この系に PhONa のモル数の
 200倍の PVPD を添加してみた。DOX (85)-エタノール
 (15) では $\text{NMPD}_{\text{中}}$ と同じ状態が実現できた系で
 ある。*m*-ブタノール 中では 変化するが、DOX-エタノール
 (85/15) 中に比べると まだ その解離は 完全では
 ないようである。エタノール 中では ほとんど変化を
 しない。以上の事は、同じ量の PVPD を加えても
 溶媒によつて その活性の割合が異なる事を示して
 いる。エタノール、*m*-ブタノール 中では、各々 37%
 62% の PhONa が 錯体化しているが、81% 錯体化
 している DOX (85)-エタノール (15) に比べると その活性
 化(解離)は 著しく劣るようである。

この事が 錯体化(濃縮)していても k_p/k_m が
 小さいか ほとんど現われない原因と考えられる。



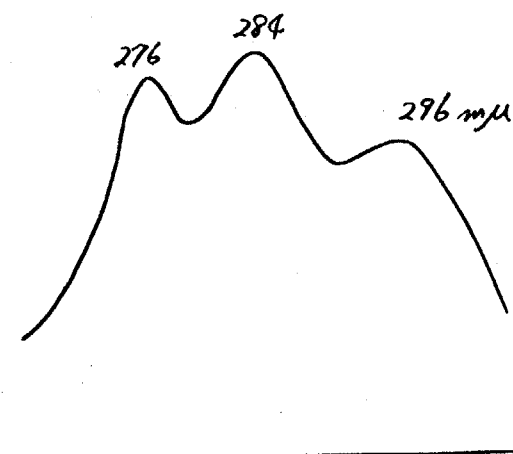
PhONa in n-BuOH



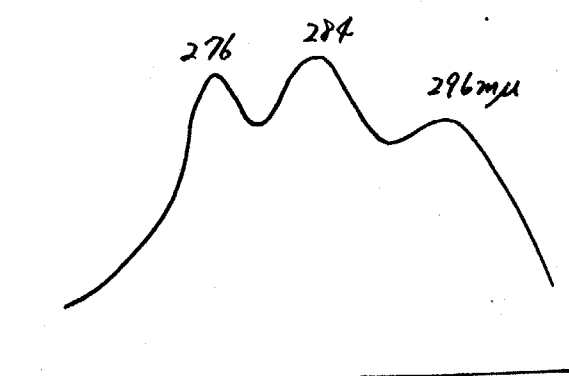
PhONa in n-BuOH
+ PVPD

$$\frac{[PhONa]}{[PVPD]} = 200$$

3-6 UV spectra of PhONa in n-BuOH
in the presence of PVPD.



PhONa in IЭI-Л



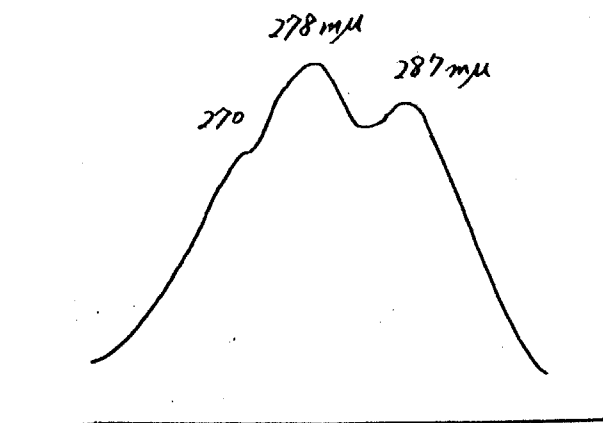
PhONa in IЭI-Л
+ PVPD

$$\frac{[PVPD]}{[PhONa]} = 200$$

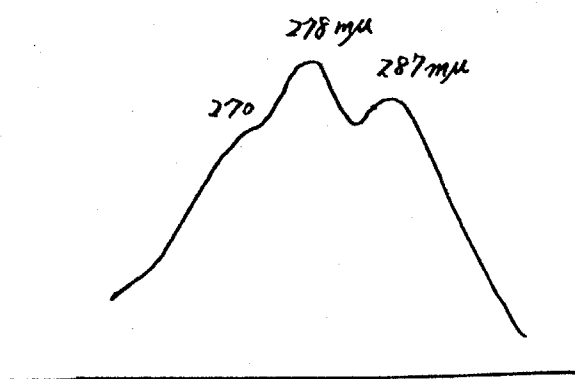
Fig 3-7 UV spectra of PhONa in ethanol
in the presence of PVPD.

$t\text{-C}_8\text{H}_7\text{-PhONa}$ の場合. DOX 中でも 均一系であり
またその錯体化が完全に起っている事から UV スペ
クトルが期待された。しかし PhONa の場合と異なり
NMPD 中のスペクトルも PVPD 添加 (モル比 500) の
場合も DOX 中のそれと全く変わらなかった。

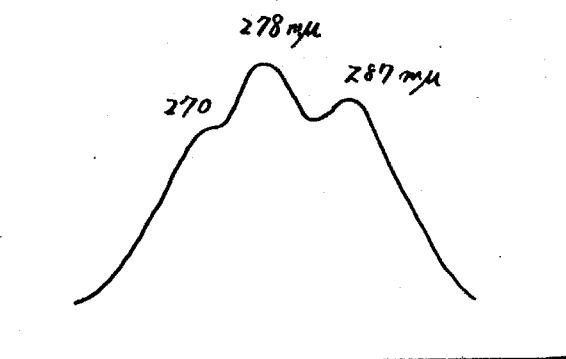
そのため 活性化についての情報は得られなかった。
($t\text{-C}_8\text{-PhONa}$ の場合も 濃縮 だけでは十分に説明が
つかない事から 活性化に関する問題は残っている
と思われる)



$t\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-PhONa}$
in DOX



$t\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-PhONa}$
in NMPD



$t\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-PhONa} + \text{PVPD}$
in DOX

$$\frac{[\text{PVPD}]}{[t\text{-C}_8\text{-PhONa}]} = 500$$

図 3-7 $t\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{PhONa}$ の UV スペクトル

3-4 PVPD-PhONa 錯体の粘度

— PVPD-PhONa 錯体の形態と加速効果の関係 —

3-2, 3-3 で、PhONa の PVPD との錯体形成により、PVPD 鎖近傍 あるいは PVPD domain 中に PhONa が濃縮され さらに活性化される事を示した。このように生成した PVPD-PhONa 錯体が高分子による加速効果において重要な役割を果たしている事は明らかである。特に最大の加速を示す DOX 中では PVPD-PhONa 錯体は、沈澱し、エタノール添加により溶解するとともにその加速も著しく減少する。この事は PVPD-PhONa 錯体の形態が加速効果と密接なつながりをもっている事を示している。

ポリマー鎖の形態がその高分子効果において重要な としてまた多様な役割を演じている事は、ポリイミダゾールによる活性エステルの加水分解や酸化-還元酵素モデルである アミノ酸-銅錯体¹¹⁾における研究をはじめ 数多く報告されている。

そこでこの研究において用いられる PVPD-PhONa 錯体の形態とその加速効果の関係について、形態を反映すると思われる粘度より検討を試みた。

最初に、DOX-エタノール中でのPVPDの単独の場合の形態と調べてみる。図3-8にその結果を示す。測定条件は可能な範囲内で実験条件に近づけた。

(温度 45°C, $C = 1g/dl$ これは 1.8 mmol 添加に相当)

η_{sp}/C の値は、DOX中で一番小さく、エタノールを加えるに従い増加していく。この事は、DOX中では、PVPDは収縮した構造を取っており、エタノール含量が増加するにつれて次第に広がった構造になっていく事を示している。

次にこの系に $PhONa$ (0.33 mmol , $\frac{[PVPD]}{[PhONa]} = 5.4$, 実験条件と同じ)を加えてみる。図3-9にその結果を示す。

DOX中では、PVPD- $PhONa$ は沈澱してしまいその粘度を測定する事はできない。ただ沈澱してしまいう事からPVPD単独の場合に比較して著しく収縮したと推定できる。DOX-エタノール(85/15, %)中に $PhONa$ を加えると η_{sp}/C の値は、0.285から0.217にさがってくる。明らかにPVPDがPVPD- $PhONa$ になって収縮する事を示している。DOX-エタノール(75/25)では、 η_{sp}/C は、0.295から0.260に下がるので

同様の状態を示すが、減少の割合が少なくなる事は、PVPDに対する PhONa の影響が小さくなると考えられる。また η_{sp}/c の値の比較から PVPD-PhONa の構造は、DOX-イタノール (85/15) 中では DOX-イタノール (75/25) 中より収縮している事がわかる。

DOX-イタノール (50/50) ではさらにその傾向がはきりしてくる。PhONa を加えても η_{sp}/c は 0.327 から 0.308 とわずかに減少しない。そのため PVPD-PhONa の構造は DOX-イタノール (75/25) よりさらに広がっている。

イタノール中では、PhONa を加えても η_{sp}/c は、全く変化せず (0.327) PhONa の影響はほとんど現れない。この場合の 3-2 から考えると 37% の PhONa が PVPD と錯体を形成しているはずであるが、PVPD 鎖の形態には全く影響を与えないようである。

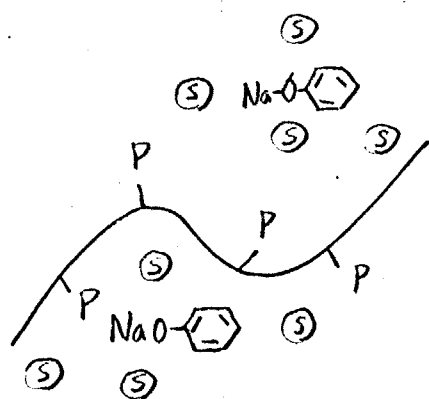
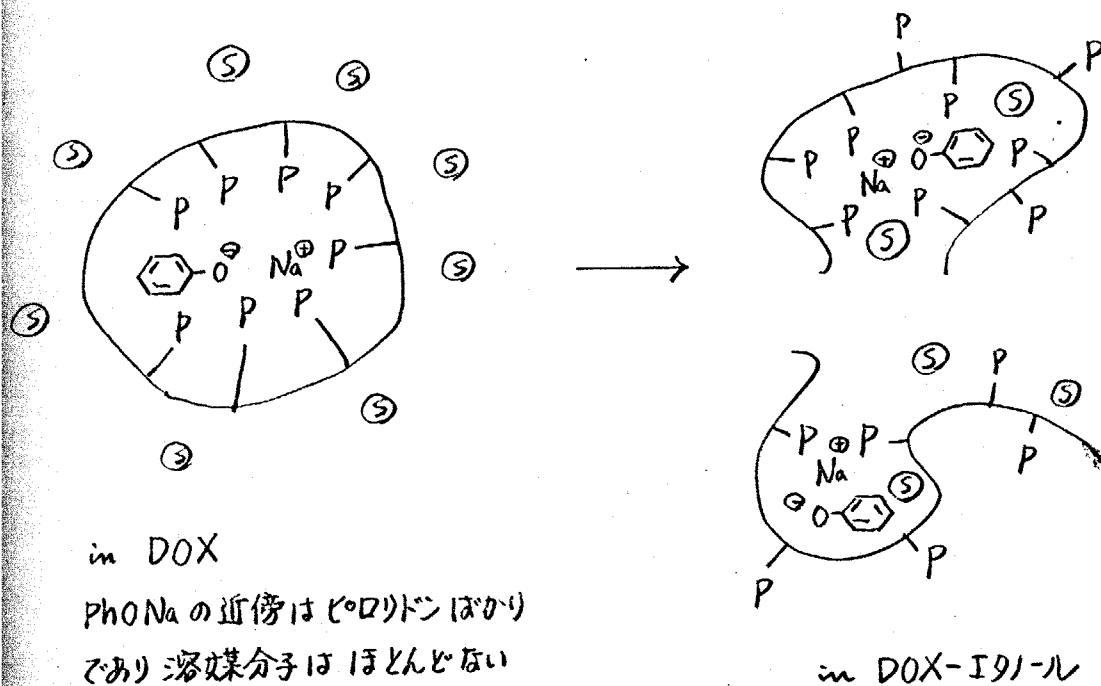
このように PhONa 添加による PVPD 構造の収縮は、DOX (沈澱), DOX-イタノール (85/15) (0.285 $\rightarrow$ 0.217), DOX-イタノール (75/25) (0.295 $\rightarrow$ 0.260), DOX-イタノール (50/50) (0.327 $\rightarrow$ 0.308) そして イタノール (0.327 $\rightarrow$ 0.327) のように DOX content の高い方が著しく、イタノールを加えるに従い構造変化は小さくなる。

PVPD-PhONa 錯体の形態と加速効果の関係を比較するため、PVPD-PhONaの η_{sp}/c とその η_p/η_0 を図3-10にプロットした。かなり良い相関性がある事がわかる。DOX中は沈澱するため図で表わす事はできないが、この場合、最も収縮した形と考え、図3-10と合わせて高分子の加速効果に対しては、生成するPVPD-PhONa錯体の形態は収縮している方が好都合であると結論づけられる。

以上の結果から PhONa-PVPDの状態を推定してみると、DOX中では著しく収縮しているため PhONa近傍はピロリドン基で満たされ配位やその雰囲気(誘電率)により解離が促進されその活性化が十分に行なわれる。エタノールを加えるに従って、PVPD-PhONa錯体の構造が広がるため溶媒分子もその中に入り、PhONa近傍のピロリドン基も減少していく。そのため配位や活性化が困難になる。エタノール中ではPVPDと錯体を形成しているPhONaも少なく、またPVPD-PhONa錯体の構造はさらに広がっているためPhONa近傍は錯体化して配位しているピロリドン基以外は溶媒分子ばかりである。

そのために活性化がほとんどできなくなり、加速効果がなくなる
と思われる。

以上を下図で示すと



in イタノール PhONaの近傍はほとんど溶媒分子。

-P ; クロリトン基 (○) ; 溶媒分子

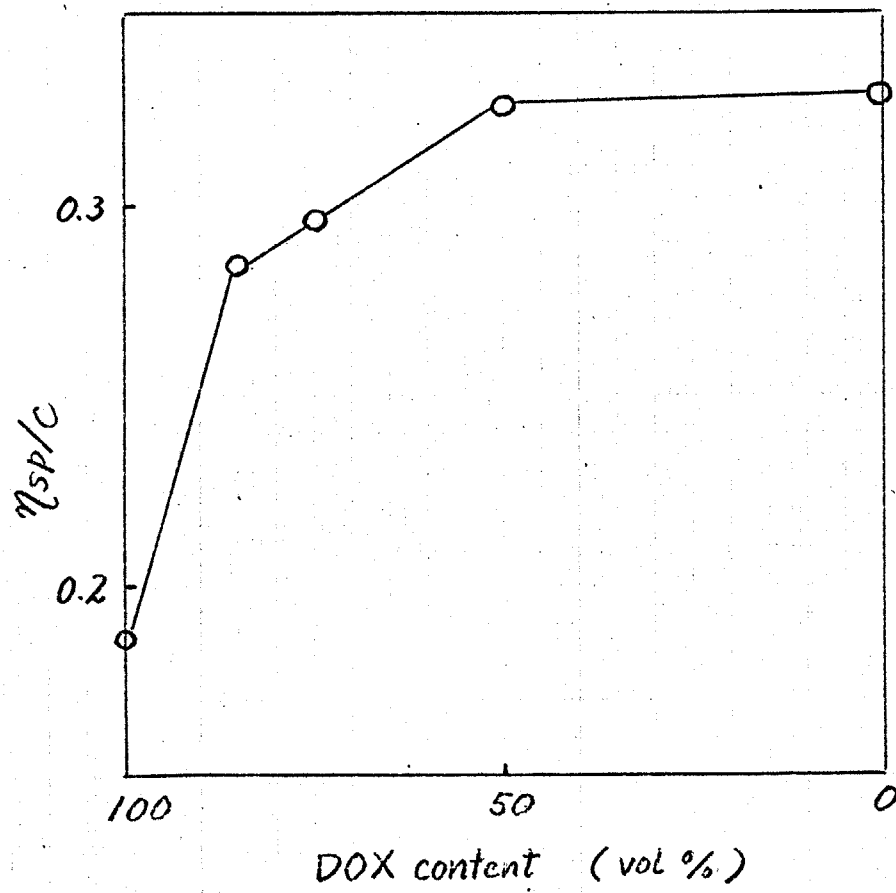


図 3-8 DOX-191-ル中の PVPD の η_{sp}/c

Temp. 45.0°C, $C = 1g/dL$

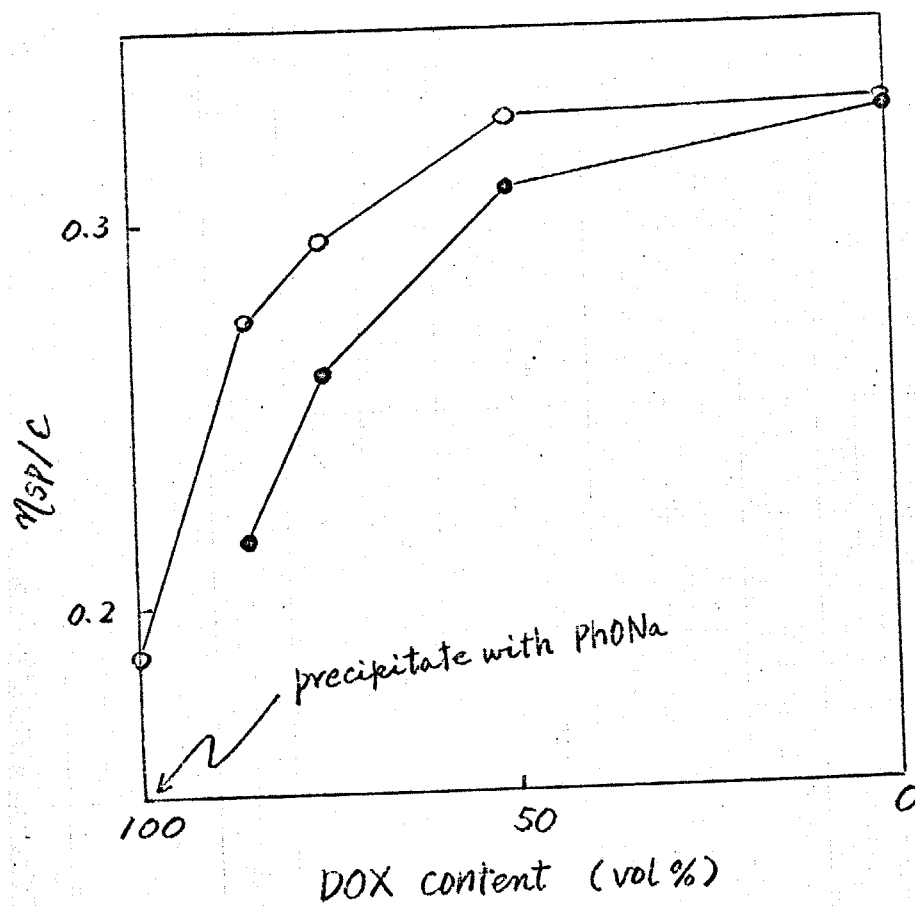


図 3-9 PVPD-PhONa 錯体の η_{sp}/c

- η_{sp} of PVPD-PhONa
- η_{sp} of PVPD (参考)

条件

Temperature 45.0°C $C = 1g/dL$

PhONa 1.67mmol ($[PVPD]/[PhONa] = 5.4$)

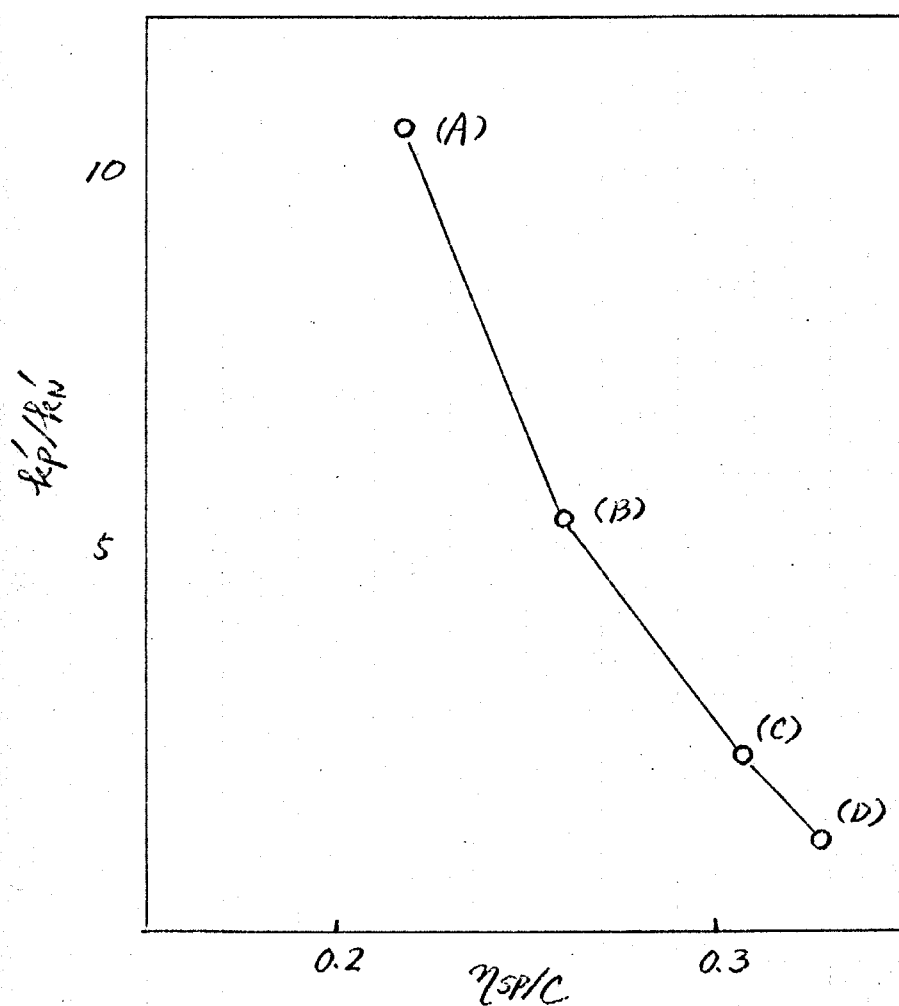


図 3-10 $\eta_{sp}/c' / \eta_{sp}/c$ と η_{sp}/c の関係

(A) DOX-イタノール (85/15)

(B) DOX-イタノール (75/25)

(C) DOX-イタノール (50/50)

(D) イタノール

t-Co-phONaを用いると、DOX中でも沈澱せず均一状態のため粘度測定が可能であり、DOX中での形態がわかればphONaの場合の沈澱状態推定に重要な知見が得られる。

図3-11にPVPD-t-Co-phONa錯体の結果を示す。条件は、phONa測定の場合と同じである。

図3-11は、ほぼ図3-8と同じであり、PVPD中にt-Co-phONaを加えてもPVPD鎖に全く影さうを与えない結果が示された。この点はphONaに比べると大きく異なっている。t-Co-phONaがPVPDに対する作用や、錯体の状態がphONa-PVPDとはかなり違っている事が示唆される。

図3-12で k_p/k_t とt-Co-phONa-PVPD錯体の η_{sp}/c のプロットから加速効果を示す場合錯体の構造の収縮が重要である事は同様である。

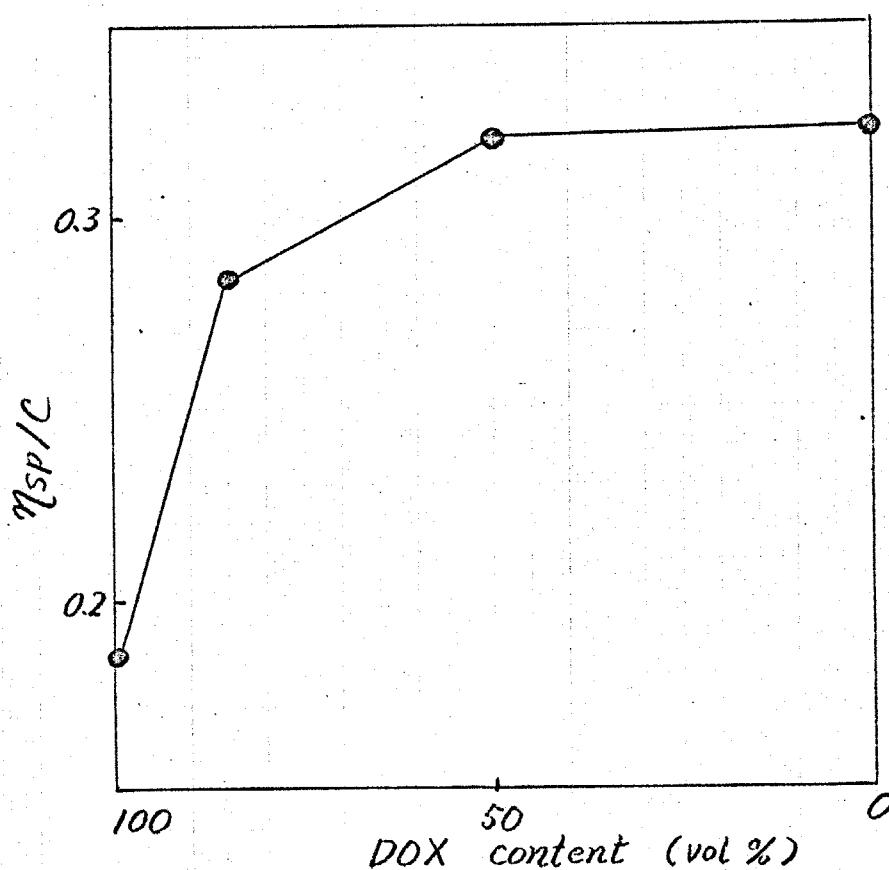


図3-11 PVPD- t -C₈H₁₇-PhONa 錯体の η_{sp}/c

条件 Temperature 45.0°C $C=1g/dl$
 t -C₈H₁₇-PhONa 1.67mmol
 ($\frac{[PVPD]}{[C_8-PhONa]} = 5.4$)

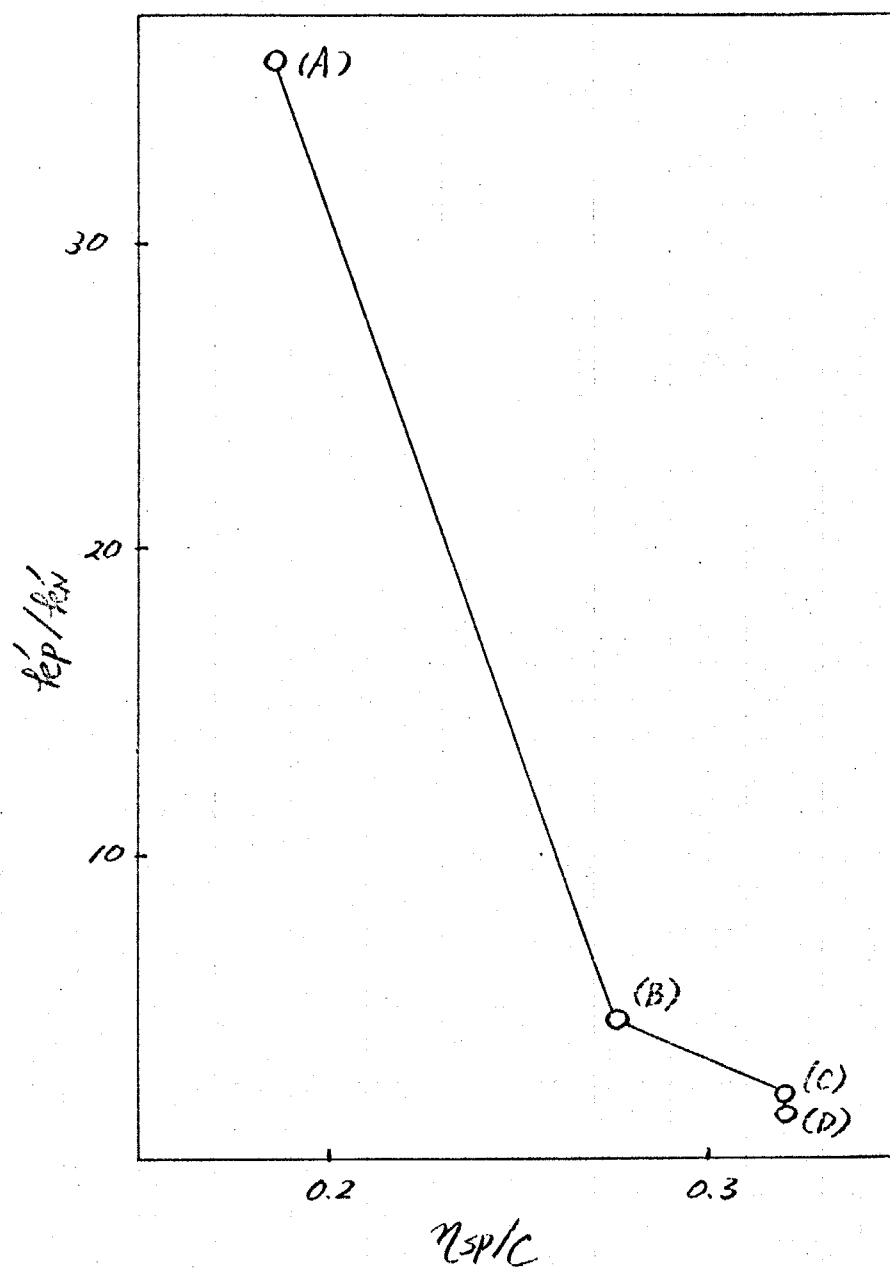


図 3-12 η_{sp}/c' と η_{sp}/c の関係.

(A) in DOX

(B) in DOX- C_2H_5OH (85/15)

(C) in DOX- C_2H_5OH (50/50)

(D) in C_2H_5OH

3-5 RXの濃縮と活性化について

前章までは PhONa についてその濃縮や活性化を論じてきたが RX については全く触れなかった。しかし RX は NMPD をはじめ アミド系溶媒において (DMF , DMAc) オニウム中間体を生成し、これらの溶媒中における反応促進の重要な役割を演じている事は 既にいくつかの報告がある。

この事は PhONa と同様 RX も PVPD とオニウム中間体を形成し PVPD 鎖近傍への濃縮、活性化の可能性がある事を示唆している。

そこで RX における効果を検討するため、 PVPD と RX の相互作用、 PVPD-PhONa 錯体と RX の相互作用さらに PVPD-RX 系の伝導度測定を行ない RX の役割を調べた。

まず PVPD-RX において RX の濃縮の割合を測定してみる。 PVPD のかわりに 4% 架橋 PVPD gel を用い、十分ぼうじゅんさせた後、所定量の $n\text{-OctylBr}$ を加え一定時間ごとに分取し 口別、口液を GC にかけて減少速度を調べた。もし PVPD gel と $n\text{-Octyl Br}$ がオニウム中間体を生成すれば PVPD gel 上に $n\text{-Octyl Br}$ は結合してしま

口液中の n -Octyl Br の量は減少するはずである。結果は、1時間、2時間、4時間、8時間と分取して測定したか n -Octyl Br の量は、ほとんど変化がなかった。この事は、 n -Octyl Br と PVPD gel の間のオニウム中間体生成はほとんどないか あるいは生成するとしても非常にゆっくりであり ウリアムソン反応に対しては、ほとんど影響がないように思う。(n -Octyl Br を用いたのは、 n -BuBr では DOX と分離ができないため)

しかし 実際の実験では、PVPD は単独では存在しておらず PVPD-PhONa 錯体を形成し、収縮した形をとっているため、PVPD-PhONa 錯体と RX 間の関係を調べる事の方が重要と思われる。そこで $\text{PhONa} + n\text{-OctBr}$ の反応を PVPD 存在下 DOX 中で行ない、一定時間後、上澄み液の GC より n -Octyl Br の減少量を求め、^{また} 滴定より PhONa の消費量を求めその値を比較した。もし PVPD-PhONa 錯体が n -Octyl Br を濃縮するならば PhONa の消費量に比べ n -Octyl Br の減少量は ずっと多いはずである。結果は、 n -Octyl Br が 60% 減少したのに対して PhONa の消費量は 55% であった。実験誤差範囲でよく一致する事から、減少した n -Octyl Br はすべて反応による消費であり、PVPD-PhONa 錯体に濃縮

されたためではない。4% 架橋 PVPD gel を用い、DOX-I9) -ル (85/15) 中で $\text{PhONa} + n\text{-Octyl Br}$ の反応を行なった場合 (PVPD では溶解してしまい、溶液中の $n\text{-Octyl Br}$ の量を測定できないので) の結果は、 $n\text{-Octyl Br}$ が 35% 減少したのに対して PhONa の消費量は 26% である。これも実験誤差を考えれば良く一致するため減少した $n\text{-Octyl Br}$ はすべて反応で消費され PVPD- PhONa に濃縮されるわけではない。

以上の結果から PVPD- PhONa 錯体による RX の濃縮はほとんどないと考えられる。従って PVPD の効果を考える場合、 RX の効果は影響はないように思う。

DOX 中、PVPD 存在下で $n\text{-BuBr}$ を加え電気伝導度を測定したが、全く電流が流れずこの条件下ではオニウム中間体検出ができなかった。

($n\text{-BuBr}$ 5.6 mmol, PVPD 10.8 mmol DOX 20 ml)
同量の NMPD 中でも伝導度は示さなかったが、NMPD バルク中では伝導度を示す事からオニウム中間体の存在は確実である。従って精度をあげれば実験条件下でも検出できる可能性はある。

しかし生成していたとしても わずかな量なので 反応には
それほど影響を与えないと思われる。

-6 まとめ

PVPDによる加速効果をまとめてみると

(1) PRONaのPVPD鎖近傍、あるいはPVPD domain 中の局所的濃縮効果

(2) 濃縮されたPRONaの解離による活性化
の工夫が考えられる。

そして(1),(2)を満足させるには、収縮した構造の方が都合が良い。(あるいは(1)(2)によって収縮するのかもしれないか)。

(1)については生成 PVPD-PRONa, gel PVPD-PRONaの解析より、(2)については PVPD-PRONaのUVスペクトルより
そして構造については粘度測定より推定した。

しかし錯体生成解析を除き、PVPDの効果が最大になるDOX中では沈澱を生じてしまうため、UVスペクトルや粘度測定ができず、その状態についての情報が得られなかったのは残念である。t-Ce-PRONaを用いた場合、DOX中でも均一である事からその結果が期待されたが満足する結果が得られず、その橋渡ししかできなかった。フェノキシドの種類を変えていくつか行なってみる必要がある。

< 文献 >

- 1) C. G. Overberger, T. St. Pierre, N. Vorchheimer, S. Yaroslavsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 3513 (1965)
- 2) C. G. Overberger, J. C. Salomone, *Acc. Chem. Rev.*, 2 217 (1969)
- 3) N. Ise, *Nature*, 225 66 (1970)
- 4) H. Morawetz, B. Vogel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 563 (1969)
- 5) T. Kunitake, F. Shimada, C. Aso, *Makromol. Chem.* 126, 276 (1969)
- 6) 桜田一郎, 島端子, 坂口康義, *高分子化学*, 27 124 (1970)
- 7) C. H. Bamford, Z. Shizki, *Polymer*, 9 595 (1968)
- 8) 遠藤 剛, 沼沢 亮二, 大河原 信, 第19回 高分子年次大会講演要旨集, 20D02 20D03 (1970)
- 9) DOX中(できるだけ少なく) PhONa 10mmol に NMPD 100mmol 加えて放置すると白色針状結晶析出 → benzeneで再結晶
Anal. calc. for PhONa·NMPD N, 6.64%; found, 6.74%
- 10) DOX-イタール(85/15)中 81%も錯体化しているのに可溶, t-C-PhONa使用の場合 100% 錯体化しているのに可溶なため
- 11) Y. Moriguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 39 2656 (1966)

第4章

加速効果における添加 PVPD の
分子量依存性

4-1 はじめに

高分子効果とは、低分子において現れない効果や加速効果が高分子にある事によって現れる事である。従ってその効果が用いる高分子の分子量にある程度までは影響を受け依存するのは当然である。では高分子である事の効果を発揮するためには最低どの程度の重合度が必要だろう。もちろん反応やポリマー鎖の性質あるいは反応における環境などによって変化はすると思われるが。

例えば ポリヘプタド触媒による NCA の重合において用いる触媒の重合度は種類によって異なるが大体 7~11 である。^{1), 2)} ポリビニルピリジンと触媒とした フェニルアラニン NCA の場合は重合度約 100 (MW ~ 10000) まで依存性が示される。³⁾ 又 Overberger らによって行なわれた エステル加水分解における ポリビニルイミダゾールの分子量依存性は、分子量増加とともにその活性が増加している事を見事に示している。⁴⁾ その他分子量と活性の関係を求めた報告 ^{5), 6)}

を加えて 分子量依存性を検討してみると、オリゴマー領域では明らかに依存性を示すが、多くは数千の分子量で飽和している。いかえれば 高分子効果の発現に必ずしも 数万、数十万の高分子は必要としない例が多い。

本研究でもこれらの観点から 高分子効果を示す^限界の分子量を求めるため 分子量 374.635 のオリゴマーから 117000 までの PVPD を合成し その依存性を求めた。

4-2 実験

。オリゴビニルピロリドン

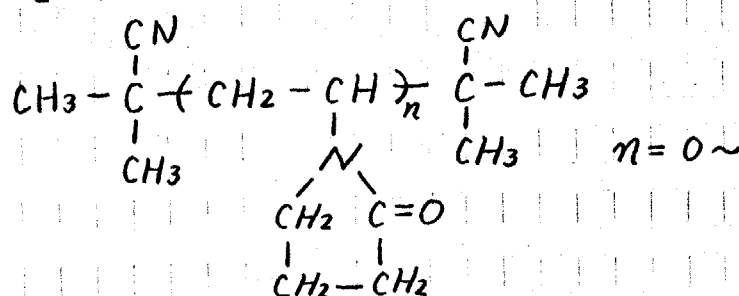
ビニルピロリドン 10 gr. (0.1 mol) と AIBN 16.4 gr. (0.1 mol) を 200 ml のトルエンに溶解し、 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ にオイルバスで加熱したフラスコに長時間 (5 hr.) かけて滴下させる。滴下後 大過剰のジエチルエーテルに反応混合物を加え 沈澱物を口過する。

沈澱は PVPD である。 (2.3 gr. $\bar{M}_n = 53000$)

口液のジエチルエーテル、トルエンを蒸留、真空ポンプでのぞくと粘稠な液体が残る。この液体に再びジエチルエーテルを加えエーテル可溶部と不溶部に分ける。可溶部 4.1 gr. 不溶部 7.2 gr. であった。

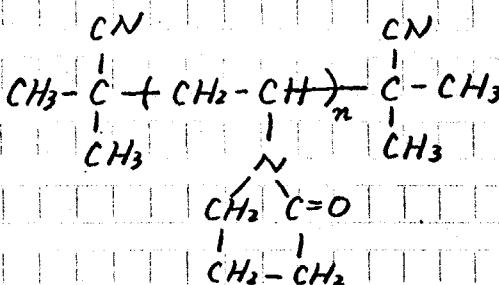
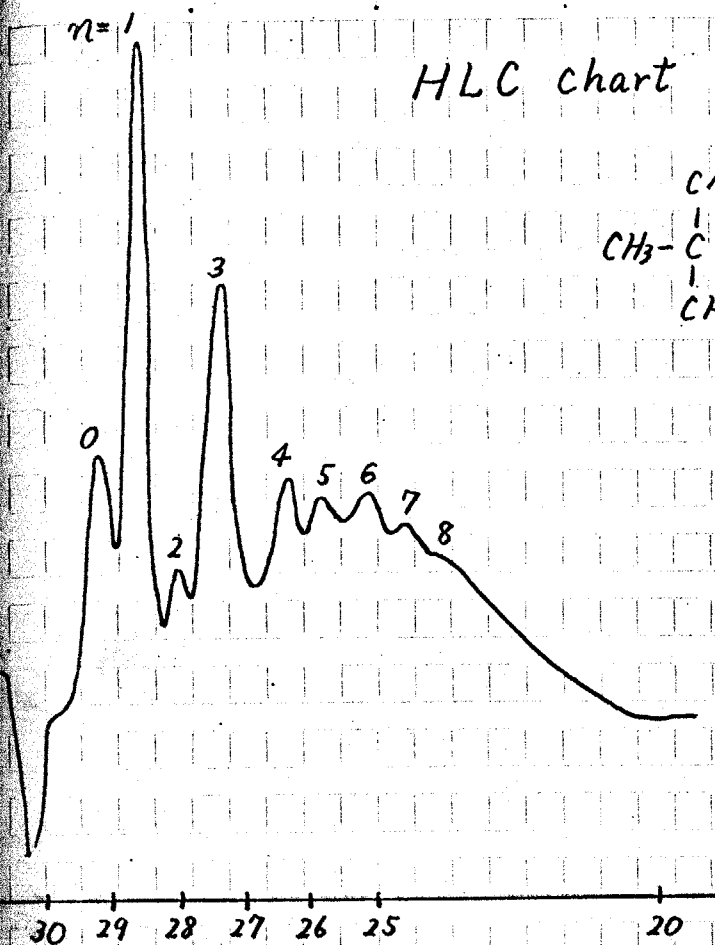
各々の HLC chart を次頁に示す。

可溶部、不溶部 いずれの IR から $\text{C}\equiv\text{N}$ の吸収と $\text{C}=\text{O}$ の吸収を示すことよりこれらは下式で示されるビニルピロリドンオリゴマーの混合物と考えられる。

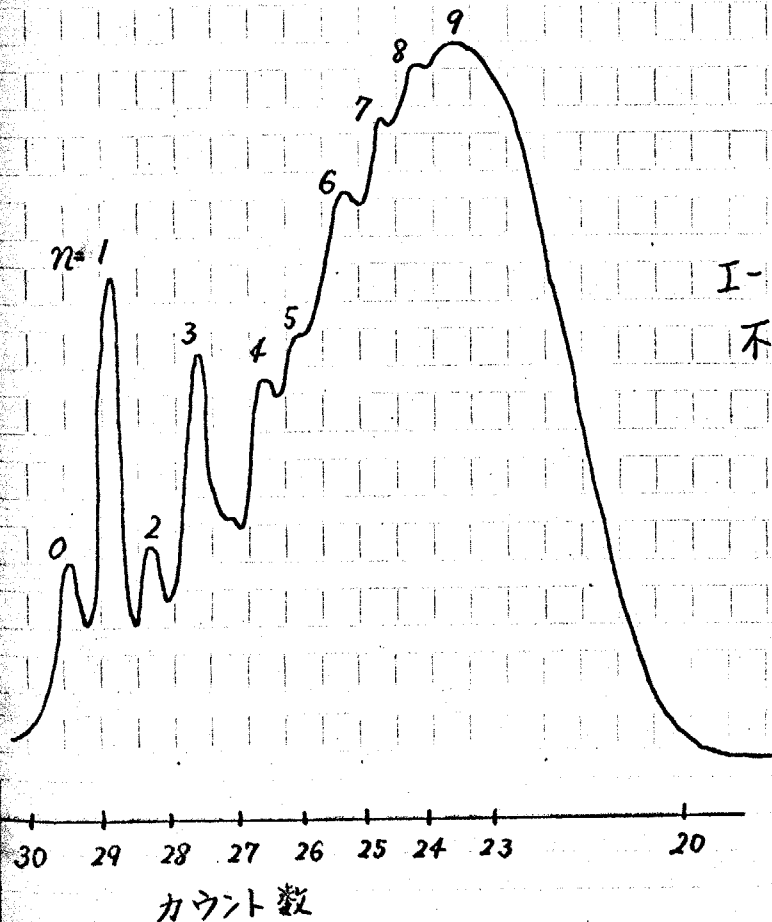


類似物の類推より カウント数 28.9 のピークを上式の $n=1$ の化合物と考え カウント数が小さくなるに従い $n=2, 3, 4 \dots$ として分子量とカウント数のグラフを書くと 図 4-1 のように $n=3$ からよい直線性を示す。

HLC chart



I-テル
可溶部

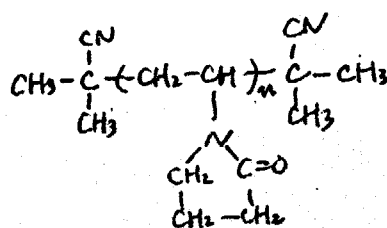


I-テル
不溶部

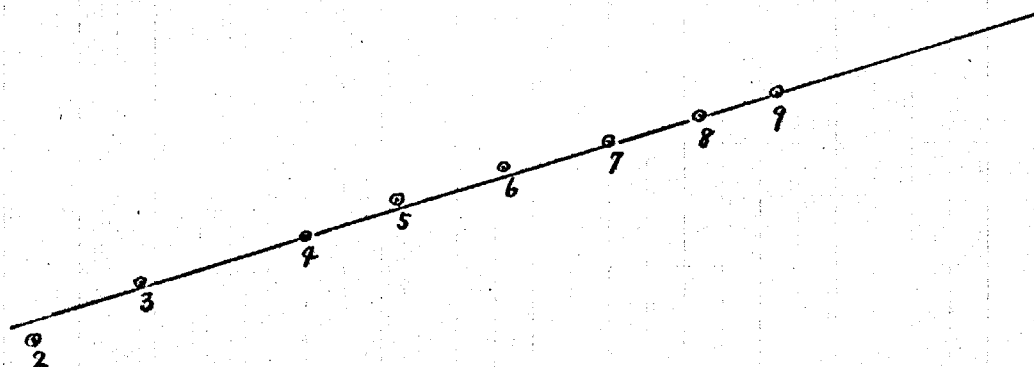
カウント数

このグラフで得られた関係から エーテル可溶部と不溶部の数平均分子量を求めると、各々 374, 635 となる。

☑ 4-1



n	Mw	P _{q.7}
0	136	28.9
1	247	28.9
2	358	28.3
3	469	27.6
4	580	26.5
5	691	25.9
6	802	25.2
7	913	24.5
8	1024	23.7
9	1135	23.4



n=0

30 29 28 27 26 25 24 23 22

100% 100%

反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p'/k_n') の
量依存性

表 4-1 に、45°C, DOX 中における 添加 PVPD
F 量変化と その k_p , k_p'/k_n' の関係を示した。

表から 明らかなように PVPD の分子量が増加
つれて k_p , および k_p'/k_n' (この場合 $k_b=0$
 k_n' はすべて同じであるから k_p'/k_n' の値は、ただ
1.69 で割った値に過ぎない。従って k_p に比例
も増加していく。そして $\bar{M}_n = 47000$ で k_p
は飽和してしまうようである。

図 4-2 で $\log k_p$ に対して $\log \bar{M}_n$ をプロット
すると $\bar{M}_n = 47000$ までは、 k_p は $\bar{M}_n$ に対して
直線的に増加している事がわかる。($\bar{M}_n = 374$
線からはずれたのは、あるいは末端基 ($C \equiv N$) の
によるためかも知れない。)

いずれにしても 数多く報告されている 数量体から
量体で飽和するのではなく $\bar{M}_n = 47000$ と分子量が
大きな所まで 分子量依存性があるのは 特
な現象である。

表 4-1 ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$)
 における反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p/k_N)
 と添加 PVPD の分子量の関係

PVPDの分子量 $\overline{M}_n$	$k_p \times 10^4$ (min^{-1})	$\frac{k_p}{k_N}$
—	~ 0	—
99 (NMPD)	1.69	1
374 *	6.31	3.7
635 *	17.2	10
7200	65.4	39
24800	125	73
30700	107	63
47000	169	100
117000	155	92

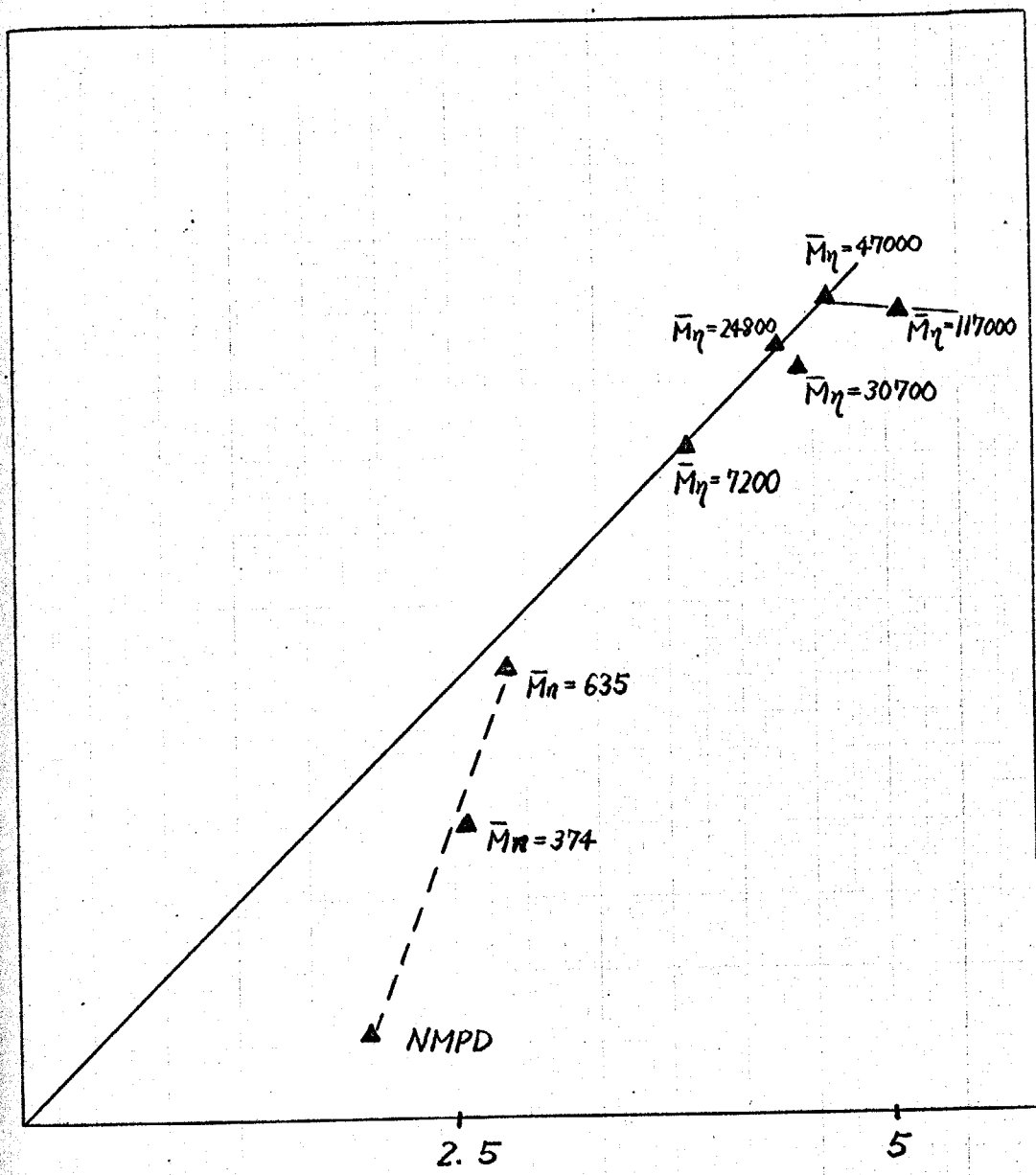
*

$\overline{M}_n$ (calcd. from HLC chart)

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}$, $[n\text{-BuBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

$[\text{PVPD}] = 2.7 \text{ mmol}$ solvent ジオキサン

温度 45.0°C



$\log(\bar{M}_n)$

図 4-2 $\log(kp)$ と $\log(\bar{M}_n)$ の関係
 溶媒 ジオキサン
 温度 45°C
 (表 4-1 参照)

4-4 k_p における分子量依存性の温度変化

表 4-2 で DOX 中 PVPD の分子量変化とその k_p の温度依存性を示す。前章でのべたように 45°C においては分子量と k_p は $\bar{M}_n=47000$ まで、分子量増加とともに k_p も増加する事が示された。

30°C , 60°C においても同様の傾向が現われた。分子量増加とともに k_p も増加していき $\bar{M}_n=47000$ でその増加はとまり、これ以上の分子量では飽和してくる。図 4-3 に $\log k_p$ と $\log \bar{M}_n$ のプロットをした。やはり分子量 635 から 47000 までは直線的に増加している事がわかる。

そこで特に、NMPD, 分子量 635, 7200, 47000, 117000 を選び、 $\log k$ と $1/T$ をプロットして活性化エネルギー (E_a) を求めてみた。(図 4-4, Arrhenius プロット)。

NMPD は、低分子の代表として、635, 7200 は k_p が分子量に依存している部分、47000, 117000 は飽和して依存しなくなった領域の代表としてである。

得られた E_a の値を整理し表にすると

additive MW	E_a kcal/mol
NMPD	1.75
635	1.65
7200	1.50
47000	1.40
117000	1.40

のようになる。これは PVPD-PhONa によって形成される反応場の状態が分子量とともに変化している事を示唆している。そしてその傾向は k_p 変化と良い一致を示す。Arrhenius プロットが直線になることから温度によって反応場は変化しないようである。

表 4-2 ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$)
 における反応速度定数 (k_p) と添加 PVPD
 の分子量の関係における 温度変化

PVPD の分子量 $\bar{M}_\eta$	$k_p \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$		
	30°C	45°C	60°C
—	~ 0	~ 0	0.59
99 (NMPD)	0.50	1.69	6.42
635 *	5.17	17.2	62.1
7200	20.5	65.4	158
24800	43.8	125	311
30700	39.0	107	296
47000	59.2	169	495
117000	53.5	155	450

* calcd from HLC chart

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}$, $[n\text{-BuBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

$[\text{PVPD}] = 2.7 \text{ mmol}$ solvent ジオキサン

total volume 20 ml

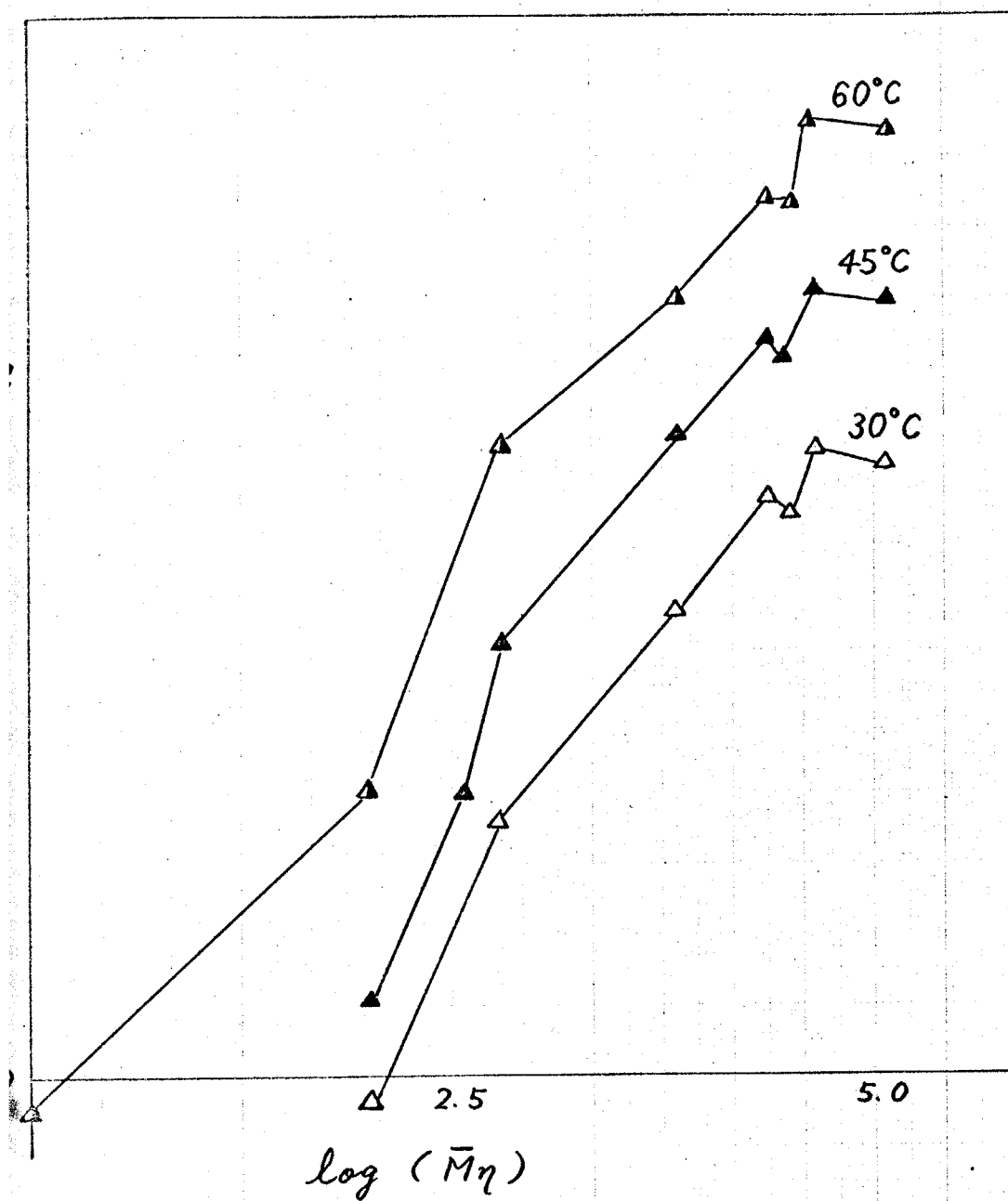
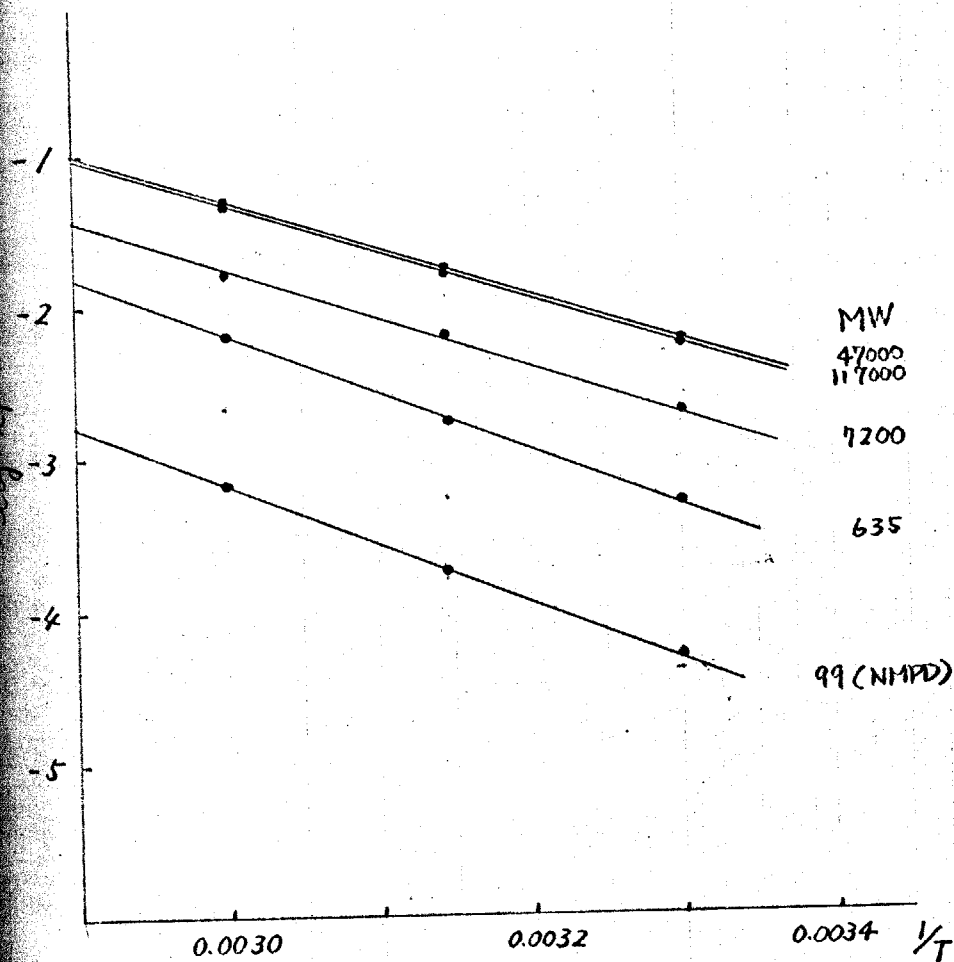


図 4-3 30°C, 45°C, 60°C における

$\log(k_p)$ と $\log(\bar{M}_n)$ の関係

溶媒 ジオキサン

表 を参照



4-4 Arrhenius's Plot from Table 4-2

4-5 k_p における分子量依存性の溶媒変化.

DOX中では、分子量によらず NMPDを除き いずれも不均一状態で反応が進む。では均一状態ではどのようなになるであろうか？ 状態変化の影響を調べるため、DOXに加え、DOX-エタノール (85/15), そして *n*-BuOH 中での k_p の分子量依存性を調べてみた。

表 4-3 に その結果を示す。

DOX-エタノール (85/15) 中 でも明らかに k_p の分子量の依存性が現われる。DOXの場合と同様 分子量増加とともに k_p の増加し $\bar{M}_n = 47000$ で飽和する。この溶媒中では $\bar{M}_n = 117000$ の値が少し低くなっているが全体の傾向は、DOX中と全く同じである。

n-ブタノールの場合 高分子化における加速効果があまり大きくないので はっきりはしないが、同様の傾向を示すようである。

図 4-5 で $\log k_p$ と $\log MW$ をプロットしてみた。DOX, DOX-エタノール (85/15), *n*-ブタノールの順に 増加率も減少していくが傾向は、ほぼ一致している。従って反応状態の変化は、 k_p , k_p'/k_p の値には影響を与えるが分子量依存性に関しては影響がないように思われる。

表 4-3 ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) における反応速度定数 (k_p) と添加 PVPD の分子量の関係における溶媒の変化

PVPDの分子量 $\bar{M}_n$	$k_p \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$		
	DOX	DOX-ethanol (85 v/v %)	n-butanol
—	0	3.04	9.21
99 (NMPD)	1.69	5.32	10.9
635*	17.2	9.24	12.2
7200	65.4	20.3	12.4
24800	125	25.0	—
30700	107	—	—
47000	169	29.7	15.3
117000	155	26.4	14.7

*

$\bar{M}_n$ (calcd. from HLC chart)

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}$, $[n\text{-BuBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

$[\text{PVPD}] = 2.7 \text{ mmol}$, total volume 20 ml

温度 45.0°C

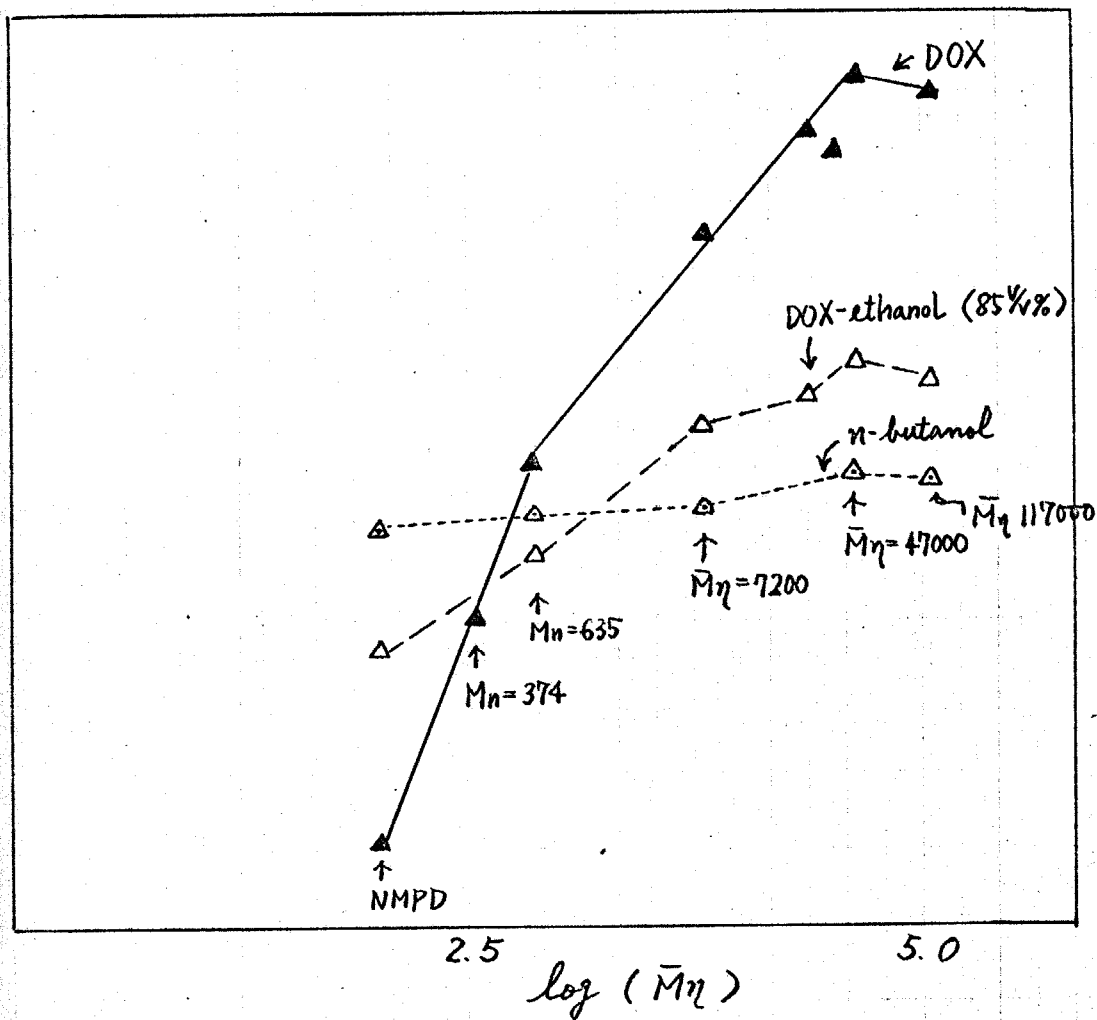


図 4-5 $\log(k_p)$ と $\log(\bar{M}_n)$ の関係

温度 45°C

4-6 Na塩を変化した場合の k_p の分子量依存性.

ウィリアムソン反応において用いる Na塩を PhONa $t\text{-Cs-PhONa}$, および $\beta\text{-NapONa}$ と変化させて その k_p と分子量依存性を検討した。 45°C , DOX中の結果を表 4-4 に示す。2章で述べたように, $\beta\text{-NapONa}$ は DOX中では, PhONa と同様 PVPDと錯体を形成し沈澱してしまう。従って NMPDの系を除きすべて不均一状態で反応は進む。 $t\text{-Cs-PhONa}$ も PVPDと錯体を形成する点では同じであるが, DOX中でも沈澱せず均一な状態で反応は進む。

k_p と分子量の関係をみると, このような状態が異なるにもかかわらず PhONa と同様な傾向が示される。 k_p は分子量とともに増加して行き, $\bar{M}_n = 47000$ で飽和してしまう。ただし $t\text{-Cs-PhONa}$, $\beta\text{-NapONa}$ の場合 k_p の減少量は, PhONa の場合に比べると大きい。

図 4-6 に $\log k_p$ と $\log \bar{M}_n$ をプロットしてみるとほぼ3者とも同様な傾向である事が良くわかる。

PhONa , $\beta\text{-NapONa}$ に比べて $t\text{-Cs-PhONa}$ の場合, 状態が全く異なる上に, 加速因子, さらに第5章で述べる RBr に対する反応性比が変化するなど

異なつた臭が多くあらわれるが、分子量依存性において、ほぼ同じ傾向を示す事は興味深い。

表 4-4 ウィリアムソン反応 ($R'ONa + n-BuBr$, $R' =$
 $Ph-$, $p(t-C_8H_{17})-Ph$, $\beta-Naphthyl$) における反応
 速度定数 (k_p) と 添加 PVPD の分子量の関係

添加 PVPD の分子量 $\bar{M}_n$	$k_p \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$		
	 -ONa	$t-C_8H_{17}$ -  -ONa	 -ONa
—	0	0.08	0.30
99 (NMPD)	1.69	2.63	1.89
635 *	17.2	17.5	20.1
7200	65.4	39.2	36.0
24800	125	52.5	96.0
30700	107	66.6	—
47000	169	81.9	130
117000	155	55.0	91.0

* $\bar{M}_n$ (calcd. from HLC chart)

$[R'ONa] = 0.5 \text{ mmol}$, $[n-BuBr] = 5.6 \text{ mmol}$

$[PVPD] = 2.7 \text{ mmol}$, solvent ジオキサン

total volume 20 ml

温度 45.0°C

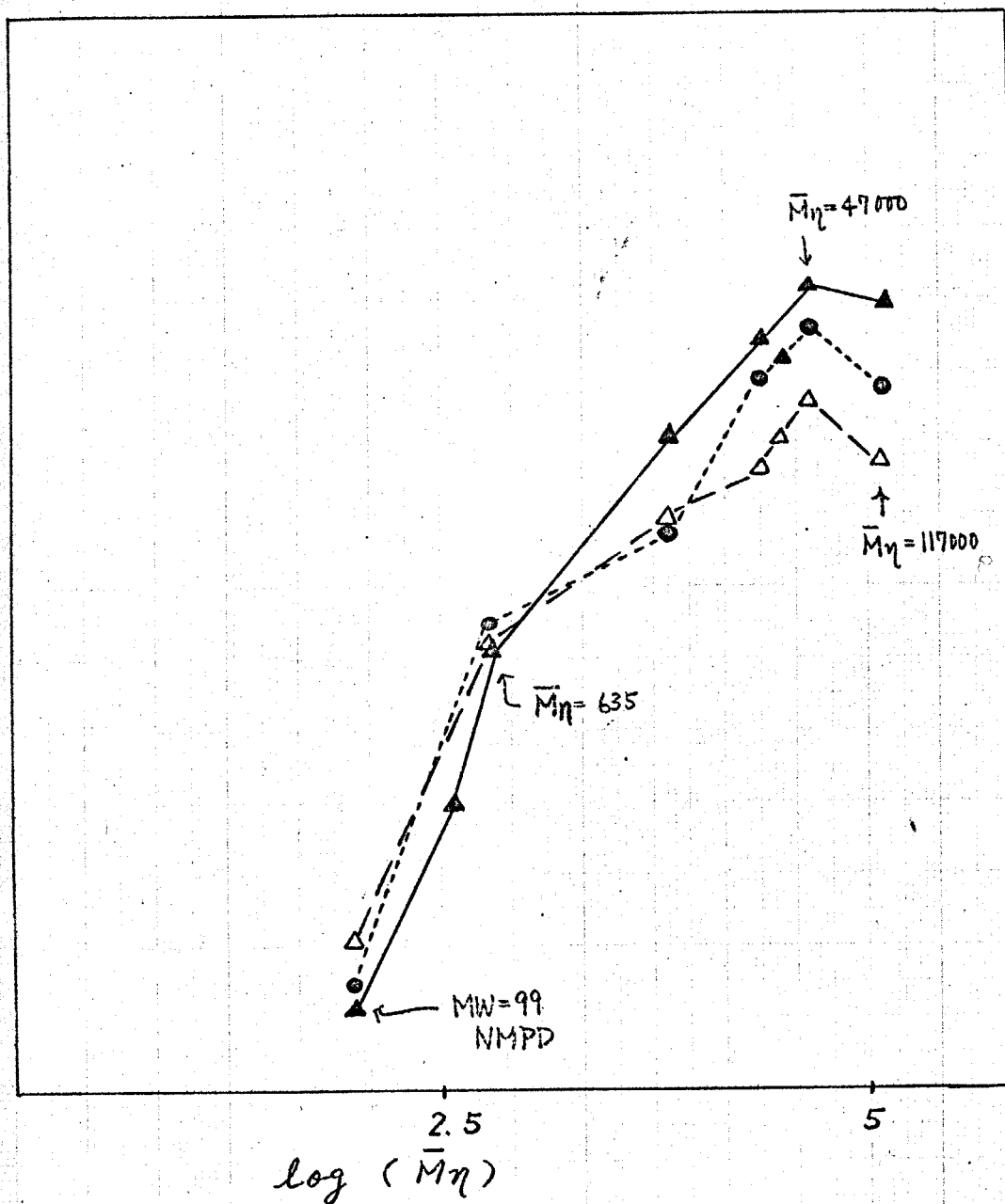
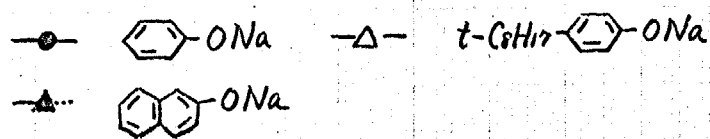


図 4-6 $\log(kp)$ と $\log(\bar{M}_n)$ の関係



溶媒 ジオキサン
 温度 45.0°C

4-7 加速効果の分子量依存性の解析

第3章でまとめたように、ウィリアムソン反応における高分子化による加速効果の原因は、

- (1) PhONa の PVPD との錯体形成による PVPD 近傍への濃縮
 - (2) 濃縮された PhONa の活性化
(近傍に存在するヒドロドンペンダントの協同作用により)
- の2点が考えられた。

そこでこの観点から PVPD の分子量による加速効果の依存性について検討してみた。

まず(1)の濃縮についてその割合を調べるため、2-2で行なったように PVPD と PhONa を混ぜた後、静置しておき、その上澄み液を分取し、滴定より PhONa の濃度を求めた。その結果を示すと

PVPD 分子量	上澄み液中の PhONa %	錯体化した PhONa %
635	37	63
7200	0	100
24800	0	100
30700	0	100
47000	0	100
117000	0	100

分子量 635 を除き いずれも 100% 錯体を形成している事がわかった。($\bar{M}_n = 635$ の場合は、たとえ錯体を形成していても一部溶解すると思われる。NMPD- PhONa 錯体は、DOX 中で溶解するため、635 のうち分子量の小さいものはたとえ錯体形成していても溶解するのではないだろうか)。

このように $\bar{M}_n$ によらず PhONa は 100% 錯体を形成し濃縮しているのでは、 k_p の差は説明できない。

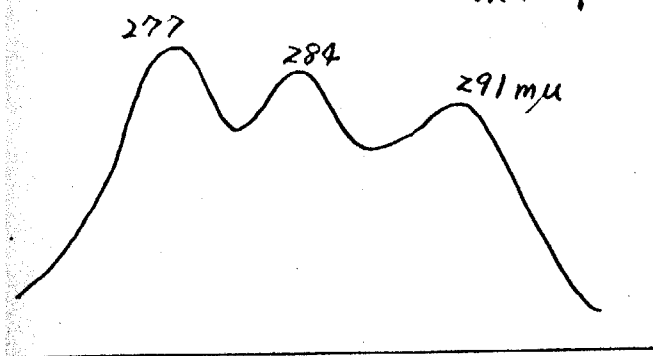
次に (2) の活性化の項である。この場合 2-3 で述べたように 沈澱の状態では測定ができないので、エタノールを加え溶解した DOX-エタノール (85/15) 中で測定する。

$\bar{M}_n = 47000$ を測定した場合と同条件で MW 635, 7200 の場合の紫外線吸収スペクトルを測定してみた。2-3 で述べたように 292 $m\mu$ の吸収は活性化されていないイオン対の状態であり、277, 284 $m\mu$ の吸収が PhONa を活性化した状態 ($\text{PhO}^\ominus + \text{Na}^\oplus$ の free ion) と考えてみると、 $\bar{M}_n = 47000$ に比べると $\bar{M}_n = 635$, $\bar{M}_n = 7200$ は明らかにまた活性が不十分であり特に $\bar{M}_n = 635$ はほとんど活性化されていないようである。

この結果は、同濃度でも分子量によって PhONa の活性化の度合が異なる事を示している。従って分子量によって PVPD-PhONa により形成される場も異なっている事を意味する。

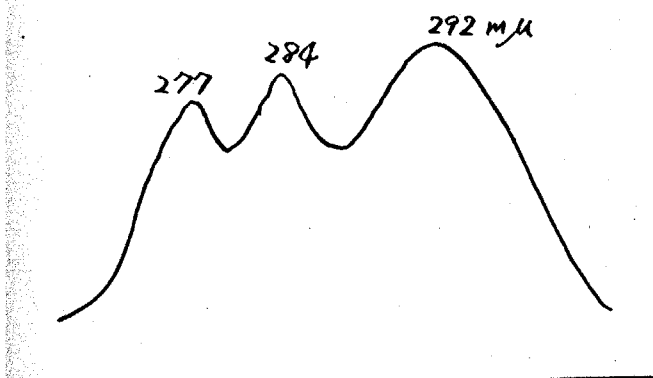
DOX 中でもこの議論が成り立つとすると、分子量によって k_p に差があらわれたのは、濃縮した後の PhONa の活性化の度合が異なっているためと考えられる。この事は、 E_a が分子量によって異なっている事からも支持される。(4-4 で述べた反応場の違いを示唆している事)。

図 4-7 UV spectra of PhONa in DOX-ethanol (85/15)
in the presence of PVPD.



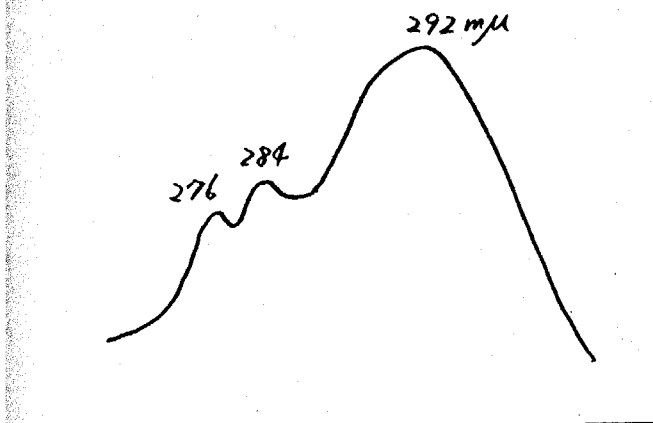
$$\bar{M}_\eta = 47000$$

$$\frac{[PVPD]}{[PhONa]} = 80$$



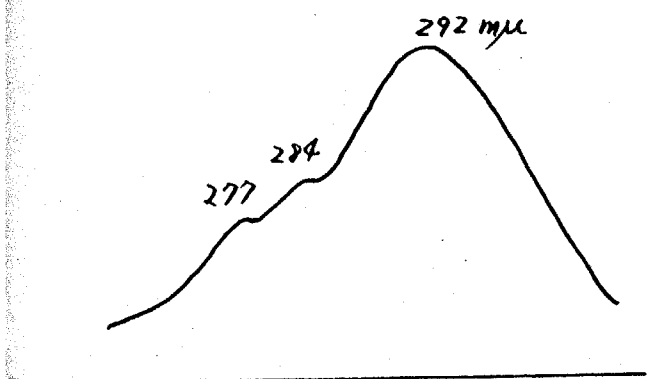
$$\bar{M}_\eta = 7200$$

$$\frac{[PVPD]}{[PhONa]} = 80$$



$$\bar{M}_n = 635$$

$$\frac{[PVPD]}{[PhONa]} = 80$$



DOX-エタノール (85/15)

添加物無し

4-8 まとめ

k_p あるいは $k_p/k_t^{1/2}$ の分子量依存性を調べてみると、溶媒、湿度、Na塩の変化にかかわらず次の傾向を下す。

- (1) k_p は分子量とともに増加する。
- (2) $\bar{M}_n = 47000$ で増加はとまり[✓]飽和かやや減少
それ以上では、
の傾向が見られる。

(1), (2) の原因については、 $\bar{M}_n$ により生成する PVPD-PhONa の状態が異なり それに基づく PhONa の活性化が違うためである。UV スペクトル、 E_a よりこの事が示唆される。

< 文 献 >

- 1) M. Sisido, Y. Imanishi, S. Okamura., Polymer J. 1
198 (1970)
- 2) M. Sisido, Y. Imanishi, S. Okamura., Biopolymers 9
791 (1970)
- 3) 今西幸男, 長岡昭二, 杉原利治, 実戸昌彦, 東村敏延
第19回高分子討論会 21A16 (1970)
- 4) ~~Macromole~~ C. G. Overberger, Y. Okamoto, Macromolecules
5 363 (1972)
- 5) N. Ise, F. Matsui., J. Amer. Chem. Soc. 90(16) 4242
(1968)
- 6) G. P. Royer, I. M. Klotz., J. Amer. Chem. Soc. 91 5885
(1969)

第5章 種々のアルキルハライドを用いた場合 の PVPD の効果

5-1 はじめに

ウィリアムソン反応における PVPD の効果を調べている時、アルキルハライドによつて加速効果が著しく違ってくる事を見出した。

もともと高分子効果においてこのような試薬、あるいは基質に対して効果が異なってくる、いわゆる基質特異性については数多くの報告がされている。

例えばラウロイル化ポリエチレンイミンを p -ニトロフェニル
アセテート、 p -ニトロフェニルラウレート¹⁾の加水分解に用いる
と後者に対して特にその加速が大きい事が示された。
また部分4級化ポリビニル²⁾における活性エステル加水
分解においても基質によつてその活性が異なる。

これらは高分子-基質間の疎水性相互作用が異なる事が原因である。また (N-ビニルイミダゾール- p -ビニル
フェール)共重合体の4級化物を用いると、負電荷をもつ
エステルに対して選択的に作用する。³⁾

この場合は静電相互作用によるものである。

本研究においてもアルキルハライドに対して PVPD の効果に変化する事は、一種の基質特異性と考えられ興味深い現象なので、その原因を検討した。

5-2 実験

5-2-1

試薬類

- PhONa , $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-PhONa}$, $\text{Na } \beta\text{-naphthoxide}$

2章 実験の項 参照

- $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$
 $iso\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$

いずれも CaH_2 を入れて一日室温でかくはんしておく。

翌日 さらに新しい CaH_2 を加え 2~3時間還流

後蒸留 ($n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ は減圧蒸留)

いずれも N_2 置換のできる容器に入れ保存。

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ は長時間放置すると I_2 を遊離し
着色するので反応直前に蒸留したものを使用。

- DOX , THF , anisole , benzene , ethanol
 $n\text{-butanol}$

2章 実験の項 参照

- PVPD

$\bar{M}_n = 7200$ (4章 実験の項 参照)

$\bar{M}_n = 47000$ (2章 実験の項 参照)

- PVPD gel (4% $p\text{-ジビニルベンゼン}$ 架橋)
(7章 実験の項 参照)



200 ml 無水エタノールに Na 4.6 gr (0.2 mol) を
加え、Na が反応して消失した事を確かめた後

蒸留脱水した PhOH 18.8 gr (0.2 mol) を加える。
加え終った後 反応を完結させるため 3 時間還流。

対応する $n-RBr$ 0.18 mol を 50 ml エタノールで
希釈し 30 分かけて滴下する。滴下後 3 時間還流

生成した NaBr が析出してくる。還流後、エタノール
を蒸留で除く。蒸留残渣に 50 ml H_2O を加え

ると 2 層に分離してくる。エーテル 30 ml を加え
抽出を 3 回くり返す。エーテル層を集め、 $CaCl_2$

を加え一晩放置。翌日 $CaCl_2$ を口過し、エーテル
を蒸留除去し、減圧蒸留により目的の $n-R-O-\text{C}_6\text{H}_5$

を得る。収率は 80~90% である。

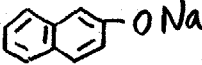
5-2-2 実験操作法

。 反応速度定数の測定

第2章の方法と同様である。

ただし、溶媒として アニソール、ベンゼンを用いた

場合は 抽出法によつて測定。 Na塩として

 ONa を用いた場合は、pH 滴定により測定。

5-3. 種々のアルキルハライド（主としてアロマイド）における PVPD の効果

DOX 中、 45°C における 種々の RX （主として RBr ）の 反応速度定数、加速因子を表5-1 に示した。

まず NMPD 添加の場合について その k_N をながめて見よう。 RBr における n -アルキル基の効果を見てみると $n\text{-C}_3 > n\text{-C}_4 \sim n\text{-C}_8 \sim n\text{-C}_{16}$ の順で $n\text{-C}_3$ 以上は 炭素数にかかわらず ほぼ一定である。

iso-C_3 は CH_3 の I 効果のため 反応性が小さく $n\text{-C}_{16}$ の約 $\frac{1}{3}$ である。 RBr と RI の比較では、 RI の方がずっと大きい。（ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ と $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ との比較）。

以上 k_N の大きさの順に並べてみると $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I} \gg n\text{-C}_3\text{H}_7^{\text{Br}} > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}, n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br} > \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ のようになる。 この順序は、他の代表的な $\text{S}_\text{N}2$ 反応、例えば メンシュトキン反応や フィンゲルスタイン反応 などで見られる 傾向と同じである。 これから NMPD 添加の場合の RX の k_N の違いは 通常の $\text{S}_\text{N}2$ 反応の解釈で良い事がわかる。

次に PVPD 添加の場合を検討してみよう。なお DOX 中の場合は RX の種類にかかわらず、すべて沈澱錯体形成により不均一状態で反応は進行する。

まず k_p の大きさの順に並べてみると $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I} > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br} > n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br} > n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br} \sim \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ となる。 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 以下の順や値の割合が NMPD 添加の場合と比較するとかなり違っている。そこで PVPD の効果 (RX に対する) を明確にするため 各々の RX に対する k_p'/k_n の値を比較して見よう。もし PVPD の効果が NMPD の場合と同様 RX の反応性に従い、RX に対して同等に作用するならば 各々の RX に対して k_p'/k_n の値は等しくなるはずである。しかし実際の値は、RX により違った値を示し、その大きさの順に並べてみると $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} \sim n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br} > \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br} \sim n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I} > n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br} > n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ になる。

このような順序はどのような因子によるものなのか PVPD を用いる事によって生じた事より PVPD が影響している事は明らかである。次章以下で種々の条件変化によりその原因の追求を試みる。

特に、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ および $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ を選り実験を行なう。この3つのアルキルブロマイドは、 R の大きさが全く異なっているにもかかわらず k_n の値が等しい（通常の条件では反応性が等しいと考えられる。）ため比較するのに好都合である。またDOX中、 45°C PVPD添加により k_p の値が著しく変化する事も条件変化の場合の値と比較しやすい。

表 5-1 ユイリルン反応 ($\text{PhONa} + \text{RX}$) における アルキル ハライド (RX) の変化と その反応速度定数 (k_N, k_P) および 加速因子 (k_P/k_N)

RX $k_N, k_P/k_N$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$	$iso\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$
$k_b^{a)}$	0	0	0	0	0	0.41
$k_N^{a)}$	2.22	1.69	1.81	1.68	0.55	10.8
$k_P^{a)}$	228	169	98.0	37.8	37.6	664
k_P/k_N	103	100	54	23	68	64

a) $\times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$

反応条件

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}, \quad [n\text{-RX}, i\text{-RX}] = 5.6 \text{ mmol}$

$[\text{PVPD}] = 2.7 \text{ mmol}, \quad \text{Total volume } 20 \text{ ml}, \quad \text{Temperature } 45.0^\circ\text{C}$

5-4. 添加 PVPD の濃度依存性

表 5-2 に DOX 中, 45.0°C における $n\text{-C}_4$, $n\text{-C}_8$, および $n\text{-C}_{16}$ に対する k_p , k_p/k_n の PVPD 濃度依存性を示した。

すべて不均系で反応は進む。2-4 で述べたように $n\text{-BuBr}$ の場合、PVPD の濃度増加につれて k_p は増加するが k_p/k_n は逆に減少する傾向が見られた。 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ においても、PVPD の濃度増加とともに k_p は増加するが k_p/k_n は減少している。しかし PVPD の同濃度では k_p の大きさはいずれも $n\text{-C}_4 > n\text{-C}_8 > n\text{-C}_{16}$ の順であり k_p/k_n も同じ順になる。

ここで PVPD 濃度における $n\text{-C}_4$, $n\text{-C}_8$, $n\text{-C}_{16}$ に対する k_p/k_n の比をとってみよう。 $n\text{-C}_4$ を基準とすると、PVPD 0.5 mmol で $1 : 0.55 : 0.22$, PVPD 1.35 mmol で $1 : 0.55 : 0.22$ として PVPD 2.7 mmol で $1 : 0.54 : 0.22$ となり、PVPD の濃度によらず全く等しい結果になった。従ってこの濃度範囲では、 k_p/k_n の値に対する依存性はあるが、その比に対する依存性は全く見られなかった。

表 5-2 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ と $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ に対する
反応速度定数 (k_p) と 加速因子 (k_p/k_N) の 添加
PVPD 濃度 依存性

PVPD mmol, k	$n\text{-RBr}$	C4	C8	C16
0.5	k_N	0.10	0.10	0.10
	k_p	19.5	11.0	4.25
	k_p/k_N	195	110	43
1.35	k_N	0.49	0.49	0.49
	k_p	70.1	38.3	15.8
	k_p/k_N	143	78	32
2.70	k_N	1.69	1.81	1.68
	k_p	169	98.0	37.8
	k_p/k_N	100	54	22

k_N , k_p は $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$ の値である。

k_b の値は
いずれも ~ 0

反応条件

PhONa , 0.5 mmol, $n\text{-RBr}$, 5.6 mmol

PVPD, 0.5~2.7 mmol total volume 20 ml

solvent DOX

Temperature 45.0°C

5-5 分子量依存性

k_p は分子量変化によつて連続的に変化（分子量増加とともに k_p が増加する）し $\bar{M}_n = 47000$ で飽和しそれ以上の分子量では k_p は変化しない事を第4章で述べた。そこで分子量依存性がある領域と飽和してすでに依存性がなくなつた領域における $n\text{-C}_4, \text{C}_8, \text{C}_{16}$ に対する k_p/k_n の比を測定した。前者として $\bar{M}_n = 7200$, 後者として $\bar{M}_n = 47000$ を用い結果を表5-3に示した。

$\bar{M}_n = 7200$ においても k_p , k_p/k_n の大きさは $n\text{-C}_4 > n\text{-C}_8 > n\text{-C}_{16}$ の順になつてゐる。しかし各々のRXに対する (k_p/k_n) の比をとってみると、
 1 : 0.62 : 0.41 となつており、 $\bar{M}_n = 47000$ の場合の 1 : 0.54 : 0.22 と比較すると幾分RXに対する選択性が悪くなつてゐる。

この事は k_p のみならず k_p/k_n の比も分子量依存性がある事を示し、 k_p の増加（加速効果の増加になるが）とともにそのRXに対する選択性も大きくなつてくる。即ちこの反応におけるPVPDの効果において加速効果と選択性は表裏一体の関係にあるものと思われる。

表 5-3 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ と $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ に対する
反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k'_p/k'_N) の添加
PVPD の分子量依存性

PVPD $\bar{M}_n$	$n\text{-RBr}$ $k, k'_p/k'_N$	C_4	C_8	C_{16}
7200	k_b	0	0	0
	k_N	1.69	1.81	1.68
	k_p	65.4	43.5	26.6
	k'_p/k'_N	39	24	16
47000	k_b	0	0	0
	k_N	1.69	1.81	1.68
	k_p	169	98.0	37.8
	k'_p/k'_N	100	54	22

k_N, k_p は $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$ の値である。

反応条件

PhONa , 0.5 mmol ; $n\text{-RBr}$, 5.6 mmol

PVPD, 2.7 mmol. total volume 20 mL

Solvent DOX Temperature 45.0°C

5-6 温度依存性.

表5-4 に DOX 中での k_p , および k_p/k_N の温度依存性を示した。

2-6 で述べたように $n-C_4H_9Br$ の場合 温度が上昇するにつれて k_p は増加するが、 k_p/k_N の値は減少する傾向を示した。これは k_p の $E_a = 1.40 \text{ kcal/mol}$ であり k_N の $E_a = 1.72 \text{ kcal/mol}$ であるためと思われる。
(活性化エネルギーが低ければ温度上昇によっても k の増加率が低いため)

$n-C_8H_{17}Br$ と $n-C_{16}H_{33}Br$ の場合も温度上昇とともに k_p は増加しているが k_p/k_N はやはり減少しており 大きさは、 $30^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ のいずれにおいても $n-C_4 > n-C_8 > n-C_{16}$ の順である。 30°C , 45°C , 60°C での $n-C_4$, $n-C_8$, $n-C_{16}$ に対する比を取ってみると
(C_4 基準) 30°C , $1 : 0.58 : 0.18$, 45°C , $1 : 0.54 : 0.22$ そして 60°C で $1 : 0.55 : 0.15$ となり
多少のばらつきはあっても特に温度による差はない。
図5-1 の Arrhenius プロットから活性化エネルギーを求めると、 $n-C_4$ で 1.40 kcal/mol , $n-C_8$ で 1.33 kcal/mol , $n-C_{16}$ で 1.38 kcal/mol となる。

NMPD 添加の場合の E_a は、 $n-C_4$ で 1.72 kcal/mol
 $n-C_8$ で 1.72 kcal/mol そして $n-C_{16}$ で 1.68 kcal/mol とほぼ
 等しい事から 温度によらず (k_p/k_t) の比が等しい
 のは当然かも知れない。

Arrhenius プロットが直線になる事から 温度
 によって PVPD- $PhONa$ から成る反応場が変化している
 とは思えない。また、 RX によらず E_a が一定である
 事は、反応場で RX による違いが現われるのではない
 ように思われる。3章でも述べたように NMPD バルク
 に近い状態に 反応場がなっているとすると RX による差
 はないはずである。

以上の事から RX が反応場に入るまえにすでに
 RX の違いによって何らかの作用で差ができてしま
 うのではないだろうか？

表 5-4 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ と $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ に対する
反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p'/k_N) の温度依存性

Temp °C	$n\text{-RBr}$ k	C_4	C_8	C_{16}
30	k_b	0	0	0
	k_N	0.50	0.48	0.45
	k_p	59.2	33.2	9.33
	k_p'/k_N	118	69	21
45	k_b	0	0	0
	k_N	1.69	1.81	1.68
	k_p	169	98.0	37.8
	k_p'/k_N	100	54	22
60	k_b	0.59	0.57	0.53
	k_N	6.42	6.22	5.80
	k_p	495	264	71.4
	k_p'/k_N	85	47	13

k_b , k_N , k_p は $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$ の値である。

反応条件

PhONa , 0.5 mmol ; $n\text{-RBr}$, 5.6 mmol

PVPD , NMPD , 2.7 mmol, total volume 20 ml

Solvent DOX ; Temperature 30 ~ 60 °C

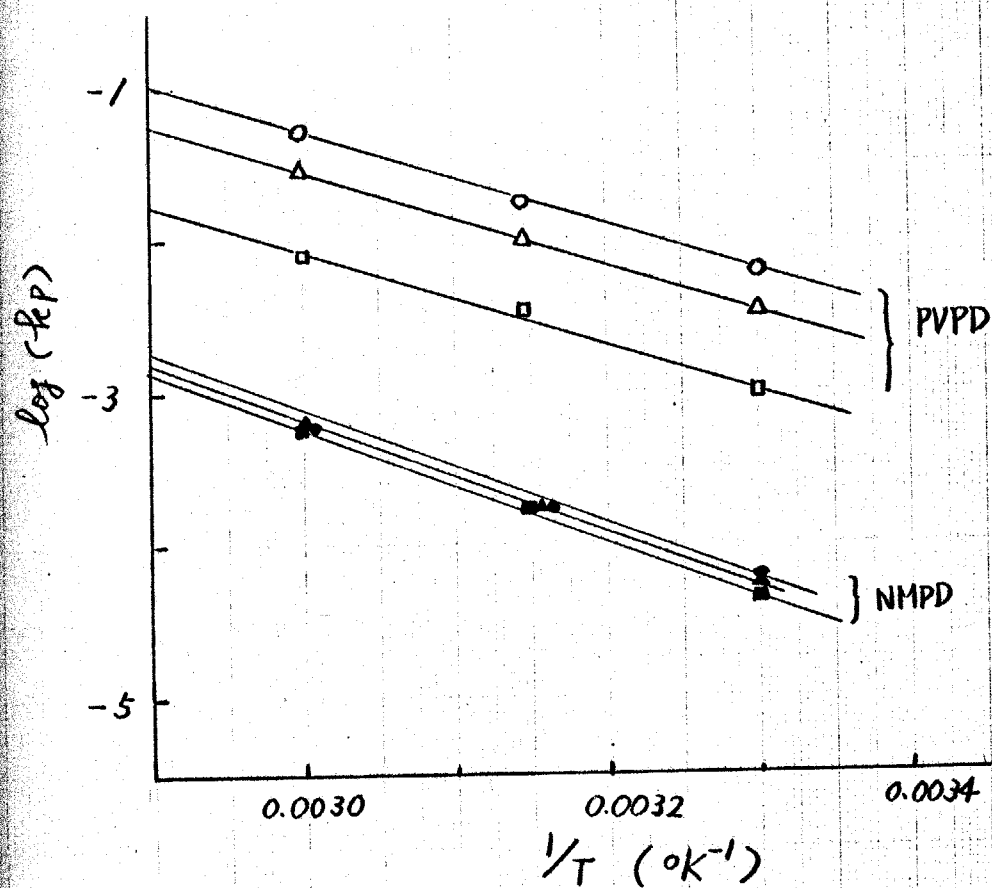


図5-1 $\log(kp)$ と $1/T$ の関係

DOX 溶液 45°C (表5-4から)

- $n-C_4H_9Br$
- △ $n-C_8H_{17}Br$
- $n-C_{12}H_{25}Br$

ク 溶媒変化

前節までは溶媒としてDOXを用いてきた。この溶媒の特徴としては、反応系においてPVPD-PhONa錯体を形成しその錯体がDOXで溶解しないため不均一状態で反応が進む事である。そして大きな加速効果を示す事である。2-7で述べたように不溶性錯体の存在が加速に必須であり、又5-5で述べたように加速とRXに対する比の変化が大きい(選択性)事とは表裏一体の関係を示していると考えられるのでこれらの観点から溶媒変化における選択性を検討した。

表5-5にその結果を示し、次頁の表5-6から k_p とRXに対する(k_p/k_n)の比を対比して見る。ここで用いた溶媒の溶解性及び錯体の有無割合を表にしてみると

Solvent \ Solubility	PVPD	PhONa	PVPD + PhONa mix	Complex 有無	%
DOX	○	○	×	○	100
THF	○	○	×	○	100
anisole	○	×	×	○	100 ?
benzene	△	×	×	○	?
DOX/エタノール(85%)	○	○	○	○	81
エタノール	○	○	○	○	37
n-ブタノール	○	○	○	○	62

○; soluble △; swelling ×; insoluble ○ 有り

のようになる。

2-7でも述べたように DOX, THF はほぼ同様の挙動をとり 錯体化はただちに おき 完全である。アニソールについても 錯体化に時間がかかるが ほぼ完全と思われる。

benzeneについても その挙動から 錯体化は ある程度は起っているようである。いずれも 錯体は 不溶であり 反応は 不均一状態で進む。これは $n-C_4$, $n-C_8$, $n-C_{16}$ について 全く同様の状態である。これら 4つの溶媒 (DOX, THF, anisole, benzene) においては、 k_p , k'_p/k'_n のいずれも 大きく $n-C_4$, $n-C_8$, $n-C_{16}$ に対する (k'_p/k'_n) の比も 多少ばらつきは あっても $1:0.6\sim0.5:0.2$ で ほぼ一致している。

それに対して 錯体が 可溶で かつ 不完全な 溶媒である エタノール, n -ブタノール においては k_p も 低く $n-C_4$, $n-C_8$, $n-C_{16}$ に対する (k'_p/k'_n) の比は ほぼ $1:1:1$ になっており 選択性は 全く見られなかった。

DOX-エタノール (85/15) は k_p , (k'_p/k'_n) いずれも その間の比を取っている。

以上の結果から RX に対する 選択性が あらわれる場合は、錯体化が 完全に いており (ベンゼンについては

は、ぎり断言できないが、かつ系中でその錯体が不溶である場合である。そして錯体が溶解すれば（その結果錯体化の割合も減少するか）選択性はほとんどあらわれなくなってくる。また 5-5 で述べたように加速効果と選択性の間には表裏一体の関係がある事も示された。

錯体化の割合でみると、エタノール、n-ブタノールはたとえ可溶であっても半分近くは錯体化しているのである程度選択性が現われても良いように思うが、全く現れない事から同じ錯体化された PhONa でも可溶不溶によってその状態はかなり異なっているように思う。この事は第3章で述べた事と良く一致する。

さらに選択性が現われた溶媒においてその割合がほぼ一定である事は、錯体化して形成される PVPD-PhONa の反応場の状態が溶媒によらず同じである事を示唆している。

表 5-5 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ と $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ に対する
反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p'/k_p) の溶媒変化

$n\text{-RBr}$ Solvent	C_4	C_8	C_{16}
DOX	169 (100)	98.0 (54)	37.8 (22)
THF	169 (24)	94.4 (13)	41.9 (6.4)
anisole	192 (150)	96.7 (81)	35.3 (33)
benzene	75 (144)	50 (96)	15 (14)
DOX-ethanol (85/15)	29.7 (11)	24.2 (8.0)	19.5 (7.2)
ethanol	20.8 (1.2)	21.8 (1.3)	19.9 (1.2)
<i>n</i> -butanol	15.3 (3.6)	16.3 (3.9)	14.5 (3.9)

表中の数字は $k_p \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ (k_p'/k_p) の値である。

反応条件, PrONa , 0.5 mmol, $n\text{-RBr}$, 5.6 mmol
 PVPD , 2.7 mmol, Total volume 20 ml

Temperature 45.0°C

表 5-6 溶媒と加速因子 (k_p/k_n) の比の関係

$k_p, k_i/k_n$ Solvent	k_p for $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$	加速因子の比 (C_4 基準) $n\text{-C}_4 : n\text{-C}_8 : n\text{-C}_{16}$		
DOX	169	1	0.54	0.22
THF	169	1	0.54	0.27
anisole	192	1	0.54	0.22
benzene	75	1	0.67	0.20
DOX-ethanol (85/15)	29.7	1	0.75	0.67
ethanol	20.8	1	1.1	1
n-butanol	15.3	1	0.9	1.1

反応条件 PhONa , 0.5 mmol, $n\text{-RBr}$, 5.6 mmol
 PVPD , 2.7 mmol, total volume 20 ml
 Temperature 45.0°C

8 Na 塩の変化

8-1 β -NapONa 使用

β -NapONa は、DOX 中では、PhONa と同様の挙動をする。即ち PVPD と錯体を形成し沈澱する。そして β -NapONa の錯体化の割合は完全である。

そのため k_p , k_p/k_n の値も PhONa 同様 大きな値を示した。(2-9 参照)

$n-C_4$, $n-C_8$, $n-C_{16}$ に対する k_p/k_n の値を表 5-7 に示してあるが C_4 基準で $1:0.50:0.20$ である。PhONa の場合の $1:0.54:0.22$ とほぼ等しい結果が示された。

-8-2 t -C₈-PhONa 使用

2-9 で述べたように DOX 中では PVPD と混合しても沈澱せず均一状態である。しかし 3-2 で測定したように錯体化は完全である。そのため t -C₈-PhONa-PVPD 錯体の状態は PhONa-PVPD, β -NapONa-PVPD とは異なっておりこの錯体によって形成されている反応場も異なっていると考えられる。

表5-7より $n-C_4$, $n-C_8$, $n-C_{16}$ の (k_p/k_n) の比をとると
 $1:0.89:0.75$ となり 予想通り $PhONa$ や $\beta-NapONa$ の
 場合とは 明らかに違ってくる。この値は DOX -イソアル
 (85/15), $PhONa$ 使用の場合の $1:0.75:0.67$ の値に
 近い。

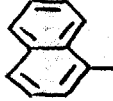
温度を変化させて ($30^\circ C$, $60^\circ C$) $n-C_4$, $n-C_8$, $n-C_{16}$
 に対する E_a を求めてみると $PVPD$ 添加の場合
 $n-C_4$, $n-C_8$, $n-C_{16}$ はいずれも $1.33 \sim 1.38 \text{ kcal/mol}$ で
 あり、 $NMPD$ 添加の場合は $1.73 \sim 1.77 \text{ kcal/mol}$ で
 あった。この値からは、 $t-C_8-PhONa-PVPD$ の形成する
 反応場もどちらかといえは $PhONa-PVPD$, $\beta-NapONa-$
 $PVPD$ に近い事になる。また $PVPD$ 添加で $n-C_4 \sim$
 $n-C_{16}$ までの E_a がほとんど変化しない事は反応
 場では、 RX による違いは表わせずその前で
 RX による区別が生じているように思われる。

では $t-C_8-PhONa$ を用いた場合の選択性が
 $PhONa$, $\beta-NapONa$ と異なるのはなぜであろうか？

この系は、外見上は、 $PhONa$ や $\beta-NapONa$ の場合
 と異なり、 E_a から見ればよく似ている事になる。
 2-9 では状態の異なっている方を妥当とした。

そうならば 外見上で表われる 均一 あるいは 不均一
という事が 選択性に 重大な 影響を与えている事に
なる。次章で この問題を含めて 選択性について
議論してみる。

表 5-7 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ と $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ に対する
反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p/k_n) における Na
塩の変化

$n\text{-RBr}$ $\text{R}'\text{O Na}$	C_4	C_8	C_{16}
	169 (100)	98.0 (54)	37.8 (22)
$t\text{-C}_8\text{H}_{17}$ 	92.0 (36)	77.0 (32)	54.6 (27)
	130 (81)	62.3 (40)	20.9 (16)

ます内の数字は、 $k_p \times 10^4 (\text{min}^{-1})$, (k_p/k_n) の値.

反応条件 $\text{R}'\text{ONa}$, 0.5 mmol ; $n\text{-RBr}$, 5.6 mmol
 PVPD , 2.7 mmol total volume 20 ml
 Solvent, DOX
 Temperature 45.0 °C

表 5-8 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ と $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ に対する
反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p/k_N) における
Na 塩の変化

• DOX-ethanol (85/15, v/v %)

$n\text{-RBr}$ $\text{R}'\text{ONa}$	C_4	C_8	C_{16}
	29.7 (11)	24.2 (8.0)	19.5 (7.2)
$t\text{-C}_8\text{H}_{17}$ 	27.4 (4.5)	25.8 (4.3)	20.8 (4.8)

ます内の数字は、 $k_p \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$, (k_p/k_N)

反応条件; $\text{R}'\text{ONa}$, 0.5 mmol ; $n\text{-RBr}$, 5.6 mmol
PVPD, 2.7 mmol total volume 20 ml
Solvent DOX-ethanol (85/15, v/v %)
Temperature 45.0 °C

5-9 反応機構の解析

PVPD-PhONa 錯体を生じ 沈澱する場合、沈澱全体を反応場
(沈澱により反応場が分けられる)
と考えると RX の反応する形式は 次の二つに分けられる。

(1) 反応場への RX の拡散速度 < 反応速度

拡散律速

反応に比べて 拡散がおそいため 反応場に入ってきた RX はすぐに反応してしまい 反応場中では存在しない。そのため加えた RX は溶液中にすべて存在しており、反応が進むにつれて消費される PhONa の量と溶液中の RX の減少量は一致する。

(2) 反応場への RX の拡散速度 > 反応速度

反応律速

拡散の方がはやいため 反応場中では反応する RX より多くの RX が存在し、このため 溶液中の RX は消費 PhONa の量に比べるとずっと少ないか あるいは全く存在しないことになる。

(1), あるいは (2) を確かめるため DOX 中, PVPD 添加における $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ と PhONa の反応を行った。DOX 中のため PVPD-PhONa 錯体は沈澱してしまう。そこで 溶液中の $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ の減少量、並びに 沈澱中の PhONa の消費量を測定すれば (1) か (2) の判断がつく。溶液中の $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ の減少量はガスクロマトグラフによって測定 ($n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ は DOX との分離因

難なため使用できず、PhONaの消費量は滴定より求めた。

今まで行なってきた実験では いずれも RX が PhONa の 10 倍以上入っているため RX 減少量の測定が困難である。そのためこの実験においては、モル比 1:1 で仕込む。各々の量は、PhONa 0.5 mmol, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 0.5 mmol, PVPD 2.7 mmol, DOX は全体で 20 ml になるように加える。

20 時間後、溶液中の $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ を測定すると 60% 減少し、同時に PhONa の消費量は 55% であった。実験誤差を考えれば良く一致しており、この結果からは (1) の拡散律速を支持することになる。従って RX によって反応性が異なる原因は RX の反応場における拡散速度の違いと考えられる。

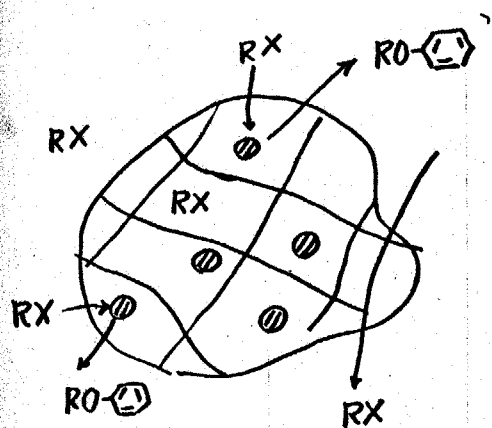
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ に対する k_p は、PVPD の分子量が 47000 で 169×10^{-4} であり 7200 で 65.4×10^{-4} であった。このように k_p が減少すれば当然拡散速度の減少をともなうような状態になっていると考えられるので、7200 においては RX に対する選択性は 47000 の場合より さらに良くなるはずである。しかし実際の比は 1:0.54:0.22 から 1:0.62:0.41 と逆にその選択性が悪くなっていることを示している。後述するか PVPD-架橋、あるいは(VPD-st)共重合体においても k_p は減少するが、その選択性は全く変化しなかった。(PVPD と同様) 良くなるはず

このように拡散律速とすると矛盾する点はいくつか現われる。

以上の考え方は、沈澱全体を反応場と考え、沈澱中と溶液中ではRXが自由に出入りしないことを前提としていたが、RXが特に沈澱によって出入りがさまたげられるのではなく自由に出入りができると考えてみる。

事実、実験において同時に生成する $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ を測定してみると溶液中に60%存在しており、これは消費 PhONa 量55%とほぼ一致する。従って生成 $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ はすべて溶液中に存在し、反応場中に全くとどまていないと思われる。このことは反応場の極く近傍はともかく、沈澱中は試薬の出入りが自由であることを示唆している。 $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$ 使用においても生成 $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ の測定より同様の結果が得られた。

したがって沈澱中は、所々に反応場 (PhONa が存在している部分) が存在している以外は、試薬の出入りが自由な素抜けの状態になっているのではないだろうか。(下図)。



①; 反応場

そのため沈澱中に入ったRXも必ずしも反応までとどまていいるのではなく自由に溶液中に出入りしていると考えられる。

沈澱全体を反応場にするのではなく、沈澱中は反応場と出入り自由な素抜け部分に分けられることを意味している。

以上のように考えれば 反応律速になり RX によって反応性比が異なるのは 反応場の特殊性になってくる。

3-6 の温度依存性によれば、 $n-C_4H_9Br$, $n-C_6H_{17}Br$ および $n-C_{16}H_{33}Br$ の活性化エネルギーは、各々 14.0 kcal/mol , 13.3 kcal/mol , そして 13.8 kcal/mol となっており特にその差がない。 $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ から 長の違いは A が原因となっていると考えられる。 A は 濃度, エントロピーの項をふくむが RX が違う以外は 全く同条件のため RX が反応する場合のエントロピーが重要な役割を果たしていると思われる。

反応場は $PhONa-PVPD$ によって形成されると考えられるが $PhONa$ に $PVPD$ のピロリドン基が配位することによって $PhONa$ の周囲が $PVPD$ に囲まれていると推定できる。従って立体的にかなり制限された形を取るため、 RX が反応する場合 R が大きくなれば その立体障害(?) により 反応の確率が減少し (活性中間体 あるいは 活性錯体が作りにくい)、その結果 RX によって違いが生じるのではないだろうか?

5-10 まとめ.

以上をまとめてみると

(1) PVPD 添加量 $0.5 \sim 2.7 \text{ mmol}$ においては, $n\text{-C}_4$,

$n\text{-C}_6$, $n\text{-C}_{10}$ に対する k_p/k_w の比は $1:0.55:0.22$ で

変化しなかった。

(2) PVPD の分子量 によって $\bar{M}_n = 7200$ の場合 k_p/k_w

の比は $1:0.62:0.41$, $\bar{M}_n = 47000$ の場合 $1:0.54:0.22$

と分子量が増加する事によって選択性が増す事が

わかった。

(3) 温度 ($30^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$) では依存性は全くなかった。

DOX 中で $1:0.55:0.20$, DOX-イタノール中 (85/15)

で $1:0.75:0.67$ である。

(4) 溶媒では 2 種類に分けられる。

k_p が大きく不溶な状態で反応が進行する場合

k_p/k_w の比は $1:0.5 \sim 0.6:0.2$

k_p が小さく均一状態で反応が進む場合

ほとんど差がなく $1:1:1$

(5) Na 塩変化

不均-系の β -NapONa の場合 1 : 0.50 : 0.20

と PhONa の場合と等しいか 均-系の α -Co-PhONa

では 1 : 0.89 : 0.72 と選択性は小さくなる。

以上のように n -C₄, n -C₆, n -C₁₆ によつて選択性があら
われる原因として、反応場の極近傍での拡散による
ものと考えた。

<文献>

- 1) I. M. Klotz, V. H. Stryker, J. Amer. Chem. Soc., 90
2717 (1968)
- 2) Yu. E. Kirsh, V. A. Kavanov, V. A. Kargin., Vysokomol.
Soed. A 10 349 (1968)
- 3) H. Morawetz, C. G. Overberger, J. C. Salamone., S.
Yavoskavsky, J. Amer. Chem. Soc. 90 651 (1968)

第 6 章 (VPD-St) 共重合体の効果

6-1 はじめに

高分子効果において 共重合体を用いる場合 試薬あるいは基質と相互作用のある他モノマー 導入の例が多い。この事は 酵素の例で見られるような 多官能性を目的としているからである。

例えば、ポリビニルイミダゾールは 活性エステル の加水分解における 高分子触媒として 著名であるが、ポリ(ビニルイミダゾール-ビニルフェノール)共重合体¹⁾や ポリ(ビニルイミダゾール-アクリル酸)共重合体²⁾は、ポリビニルイミダゾールとは 異なった反応性を示し、pH によつては 共重合体の活性の方が大きい。これは、イミダゾール基と -OH, あるいは -COOH が基質に対して 協同的に作用している事を示している。また イソシアナートとウレタンの反応において ポリ(4-ビニルピリジン)より、(4-ビニルピリジン-スチレン)共重合体の方が 触媒活性が高い。³⁾ これは、スチレンの疎水性相互作用により 試薬を吸着するためであり、ポリスチレンが吸着席として働いている事を示している。

このような多官能性とともに他モノマーがポリマー鎖中に入るため溶解性やポリマー鎖の形態が異なってくるため反応場の構造変化が起き反応性が変わってくる事もある。^{4),5)} 直接的にも間接的にも多くの変化が現われるためホモポリマーと比較して異なる挙動が期待できる。

本研究では第3章で述べたように PVPP-PhONa 錯体の形態によって k_p に大きな影響を与える事がわかったので、特に ビニルピロリドンと正反対の性質をもつ(無極性)スチレンを相手モノマーとして選り形態変化による k_p の影響、さらに RX に対する選択性の検討を試みた。

6-2 実験

6-2-1

試薬類

- ビニルピロリドン, スチレン, AIBN は市販一級品をそのまま使用。
- ビニルピロリドン - スチレン 共重合体
(VPD) (St)

VPD, St, AIBN を所定の割合で仕込み、80°C
24時間 バルク重合を行なった。

VPD 含有量により polymer の溶解性が異なるため、
含有量によって処理法（再沈溶媒）を変えた。

VPD 含有量 93 ~ 80%

重合後、反応混合物をジエチルエーテル中に落とす。

析出したポリマーをジオキサンに溶解させ、ジエチル
エーテルに再沈させる。 100°C, 24時間乾燥。

VPD 含有量 50%

重合後、反応混合物を石油エーテル中に落とす。

析出したポリマーとアセトンに溶解させ、ジエチル
エーテル-石油エーテル (1:2 vol 比) で再沈。

100°C, 24時間乾燥。

VPD 含有量 36% ~ 24%

重合後、反応混合物をメタノール中に落とす。

析出したポリマーをジオキサンに溶解させ、メタノールで再沈。100°C で 24 時間 減圧下で乾燥。

VPD 含有量測定

VPD 含有量が高い場合 (50% 以上) は、IR より求められないので元素分析の N 値より算出。50% 以下は、IR より求めた。

(1630 cm^{-1} と 700 cm^{-1} より)

VPD 含有量 93 ~ 50 % の共重合体は乾燥後シクロヘキサン抽出を行なったが抽出前後で VPD 含有量が全然変化しなかった事よりポリスチレンホモポリマーは生成していないようである。36 % 以下はシクロヘキサンに溶解するため抽出はできなかった。

実験条件と得られた共重合体の VPD 含有量を次頁にまとめておく。

Ex. No.	VPD mmol	St mmol	AIBN mmol	VPD Content %	$\bar{M}_n$ ^{a)}
VS-7	200	5	4	93	—
VS-2	300	50	7	85	18000
VS-3	400	400	16	80	31000
VS-6	400	200	12	50	15000
VS-1	200	200	8	36	25000
VS-8	150	200	7	32	—
VS-4	400	600	20	27	17000
VS-5	400	400	16	24	18000

重合温度 80°C

AIBN ~ 2 mmol %

重合時間 24 時間

a) HLC より 算出

(St の キャリアレーション を用いているので 正確ではない)

2-2 実験操作

添加ホリマーが PVPD ホモホリマー のかわりに VPD-St 共重合体 になる他は 同様である。¹⁾

添加のモル数は 共重合体中の VPD の mol 数 を示している。従って 同じ mol 数でも VPD 含有量が減少するにつれて 添加重量は 増加する。

- 1) copolymer を用い バンセン 溶液で 行なった 系は、抽出による 分離が 困難であり、バンセン 共存下では 指示薬の メチルレッドの 呈色が 正確でないため PH 滴定により 終点を 求めた。

5-3 (VPD-St) 共重合体 存在下での 反応速度定数 (k_p)

、および 加速因子 (k_p/k_n)

—— VPD 含有量と k_p , k_p/k_n の関係 ——

DOX 中 45°C で VPD 含有量とその k_p , k_p/k_n の関係を表6-1に示した。

PVPD (VPD 100%) に比べ、St がわずかに入った場合 (VPD 93%, St 7%)、 k_p は 169×10^{-4} から 113×10^{-4} と大きく減少するが、それ以後は St 含有量が増加しても k_p の値はほとんど変化せず (VPD 50%, St 50%) copolymer まで一定である。従って VPD 93% ~ VPD 50% までは k_p は St content に依存しない。

しかしさらに St content が高くなると k_p は急激に減少しはじめ (VPD 32%, St 68%) copolymer では k_p は半減してしまう。さらに St content を増加すると加速効果はまったくなくなってしまう。

図 6-1 に k_p と St content の関係を示した。

k_p は St content によって減少するかその傾向は一樣ではなく 0~7%, 7%~50%, 50%~73% と 73% 以上の部分に分けられる。

DOX 中で反応させると PVPD homopolymer の場合は、たびたび述べたように 錯体形成 (PhONa と PVPD) により 沈澱を生じ 不均一状態で反応が進む。

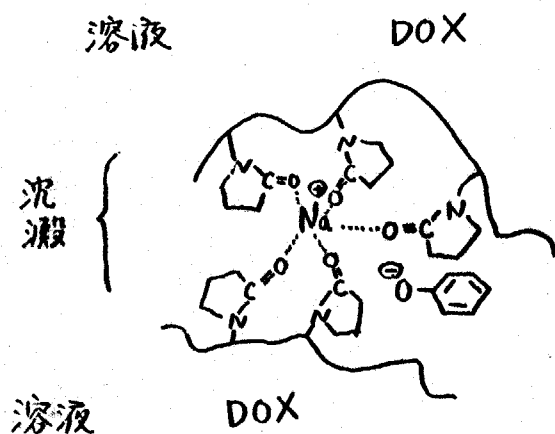
(VPD-St) copolymer の場合は 単独では St content 増加に従い VPD homopolymer より溶解性は良くなっていくようである。 VPD content の高い copolymer は、PhONa を加えると PVPD の場合と全く同じ現象が示される。即ち 錯体形成により 均澱を生じる。しかし VPD content が低くなるに従い 白色沈澱から乳液状態になり、長時間放置しても沈澱しなくなる。 27% VPD では ほぼ溶解してしまい 均一な状態になる。このような外見上の状態と k_p の大きさは割合良く一致している。

{	白色沈澱	VPD 93%~50%	$k_p = 113 \sim 125 \times 10^{-4}$
	乳液状態	VPD 32%	$k_p = 55.4 \times 10^{-4}$
	ほぼ透明な 均一状態	VPD 27%	$k_p = 1.18 \times 10^{-4}$

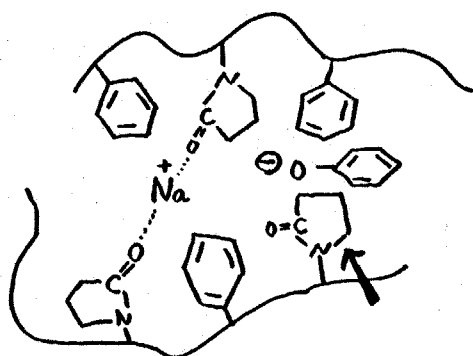
copolymer により k_p が減少した理由について考えてみよう。 PVPD homopolymer が加速される原因として (1) PhONa の Polymer 近傍への濃縮

(2) 濃縮された $PhONa$ の活性化 の 2 点 が
 考えられていた。 まず (1) について考えてみると、VPD
 content が 高い部分については PVPD と同様 $PhONa$
 は 100% 錯体化 されている事がわかったが、VPD
 content が 減少すると 乳液状態 になり、溶解して
 しまうので 測定が できない。 (2) については polymer
 中に St が 入っているので UV スペクトルが 測定できず
 錯体化された $PhONa$ の状態は 全くわからない。

PVPD の場合 $PhONa$ は 錯体を形成し 沈澱
 するわけであるが 錯体化した $PhONa$ の周囲は ビロリ
 ドン基で 囲まれていると考えられる。(第3章)
 沈澱してしまうほど収縮してしまうので DOX 分子も
 ほとんどなくなっているはずである。そして周囲
 のビロリドンによって $PhONa$ の活性化 ($PhO^{\ominus}Na^{\oplus}$) が
 より促進されると考えた。 下図のようになっているの
 ではないか

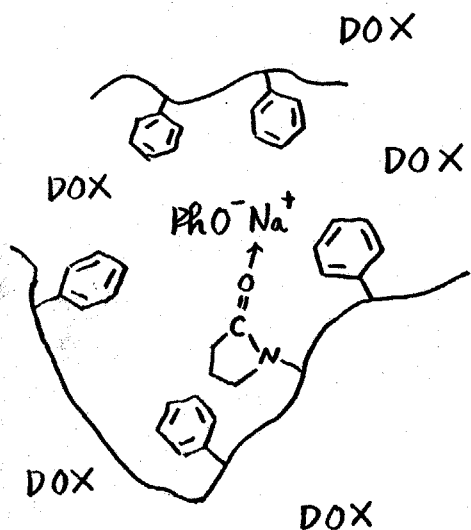


VPD-St copolymerの場合、VPD unitの代わりに St unitが入っているため周囲がすべてピロリドン基とはならず St 基（フェニル基）も近傍に存在するはずである。図で示すと下図のようになっていると思われる。



従って PVPDの場合に比べるとフェニル基によってピロリドン基が希釈された事になる。さらにフェニル基のために PhONa への配位も妨げられる（↑印で示したピロリドン基のように）可能性がでる事も考えられる。この事はたとえ PhONa が polymer 近傍に濃縮されたとしても活性化の点で PVPD に比べるとかなり劣る事を意味している。その上に PVPD に比べれば PStの方が DOX に対してずっと親和性があるので VPD-St copolymerの場合 より広がった構造を取る可能性がある。そうならば沈殿の中に DOX 分子も入りこみ またピロリドン基も距離が広がり

配位しにくくなるとともに PhONa 近傍の濃度も下ってくる。さらに St が多くなると たとえピロリドンが PhONa と錯体を作っても 周囲はすべて フェニル基と DOX 分子になってしまい、ちょうど DOX -ベンゼン混合溶媒中の NMPD と同様の状態になってしまうのではないだろうか



$\text{VPD } 27\%, \text{St } 73\%$

においてはほぼ均一な溶液のため polymer 中にも DOX が入りこんでいる。

以上をまとめてみると St content が増加するにつれて PhONa の錯体形成や 活性化がしにくくなってくる。

これはポリマー鎖上のピロリドンが St により希釈されるためであり その傾向は St 増加による polymer 鎖の広がりかさらに助長すると思われる。

外見上の変化が 沈澱 → 乳液 → 溶解となることが示唆されているように思われる。

均一系で進行する DOX-エタノール (85/15) においても DOX の場合と同様の傾向が見られる。St が 7% 入るだけで k_p が 29.7 から 23.3×10^{-4} まで減少するが以後 50% までほぼ一定の値であり、36% で急激に減少し 27% でまったく加速効果（ポリマーの）はなくなってしまう。DOX 中と同じ理由と思われる。

表 6-1 VPD-St 共重合体存在下でのワイリムソン反応
(PhONa + n-BuBr)

— VPD 含有量と反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p/k_m) の関係 —

VPD % Solvent	100 ^{a)}	93	85	80	50	36	32	27
DOX	169 (100)	113 (67)	114 (67)	121 (72)	125 (74)	31.7 (19)	55.4 (33)	1.18 (0.70)
DOX-ethanol (85/15)	29.7 (11)	23.3 (89)	22.0 (83)	22.9 (87)	22.8 (87)	12.0 (4.0)	12.5 (4.2)	3.74 (0.31)
DOX-ethanol (50/50)	13.0 (4.0)	—	11.4 (2.8)	9.93 (1.8)	—	10.3 (2.0)	—	7.96 (0.41)

表中の数字は $k_p \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$, (k_p/k_m)

[PhONa] = 0.5 mmol, [n-BuBr] = 5.6 mmol

[VPD] or [VPD-St copolymer] = 2.7 mmol, Total 20 ml

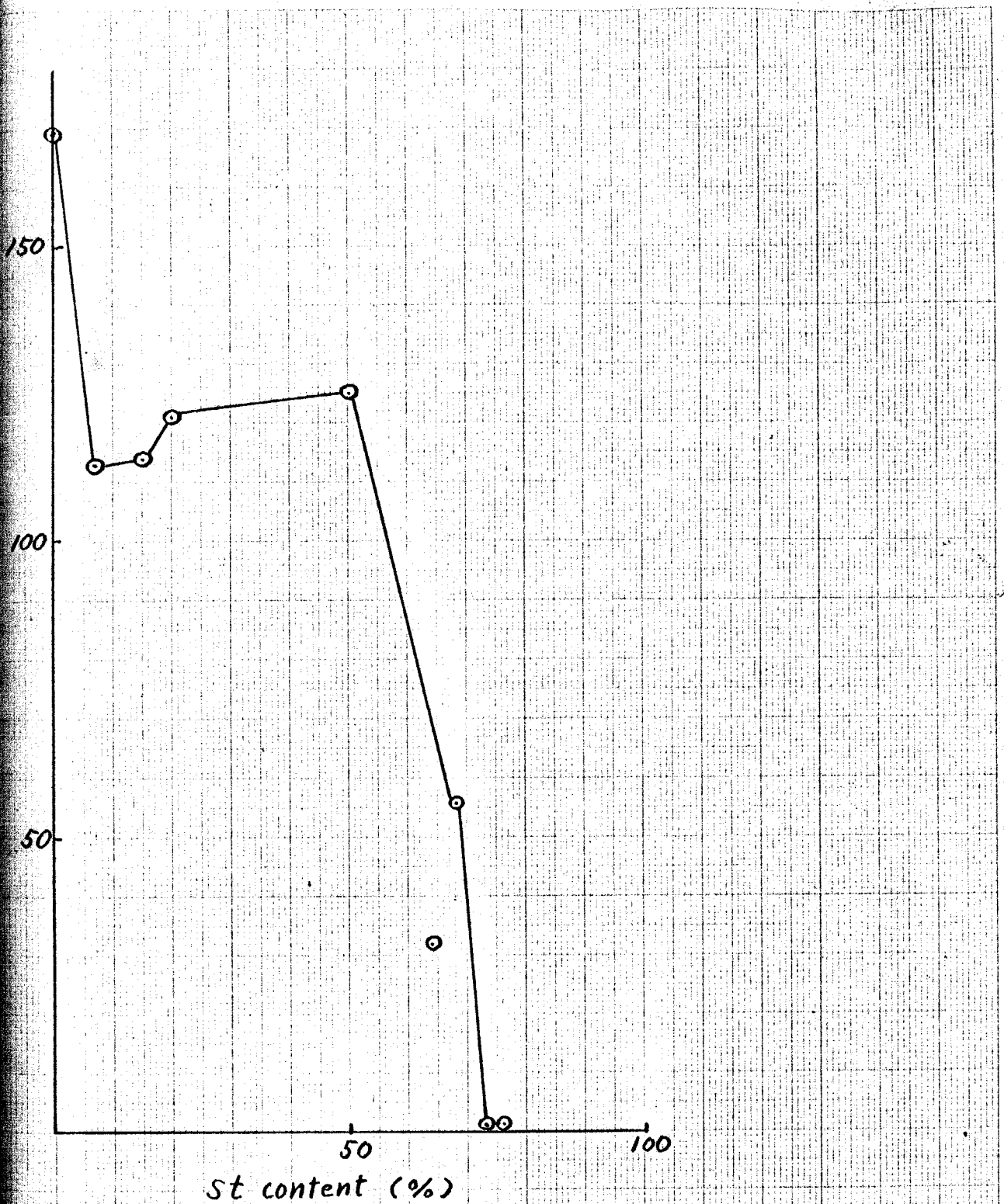


図 6-1 R_p と St content の関係
(表 6-1 参照)

6-4. 温度依存性.

VPD content 93~50% までは、 k_p がほとんど変わらず一定の値をとっている。そこで代表として (VPD 85%, St 15%) copolymer を選び、DOX、および DOX-エタノール中で 温度依存性を測定した。表 6-2 に その結果を示し、その Arrhenius Plot を図 6-2 に示し 傾きより 活性化エネルギー (E_a) を求めた。DOX 中では 不均一で、DOX-エタノール中では 均一状態で反応は進行する。

また DOX 中について検討してみる。温度上昇とともに k_p は増加しているが、 k_p/k_m の値は 温度による変化はない。(30°C の値が少し低い)
 E_a を求めると 1.70 kcal/mol となり 明らかに PVPD homopolymer の場合の 1.40 kcal/mol とは異なっている。これは、PhONa-copolymer 錯体による反応場が PhONa-PVPD 錯体による反応場とは 状態が違っている事を示唆している。DOX-エタノール (85/15) で PVPD を用いた時 1.72 kcal/mol の値を取るの で この状態での反応場 (∴ DOX 中に比べより広がった構造を取る) に近いのではないだろうか。

これは前章で推定した スチレンによる構造の広がり
と一致する。

DOX-エタノール (85/15) の均一系では k_p は温度
上昇とともに増加し k_p/k_w の値は 温度には依存
しない。 $E_a = 1.80 \text{ kcal/mol}$ となる事も^あわせて PVPD
の場合と全く同じである。 ただし k_p の値は、
いずれの温度でも PVPD の場合に比べて減少している。

表 6-2 (VPD 85%, St 15%) 共重合体存在下での ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) における k_p , k_p/k_N の温度依存性

Solvent \ Temp. °C	30	45	60
DOX (不均-)	29.2 (60)	114 (67)	391 (67)
DOX-イソル (85/15) (均-)	5.65 (7.9)	22.0 (8.3)	88.1 (7.9)

表中の数字は $k_p \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$, (k_p/k_N) である。

反応条件

PhONa , 0.5 mmol ; $n\text{-BuBr}$; 5.6 mmol

[copolymer], 2.7 mmol
(VPD unit)

Total volume 20 ml.

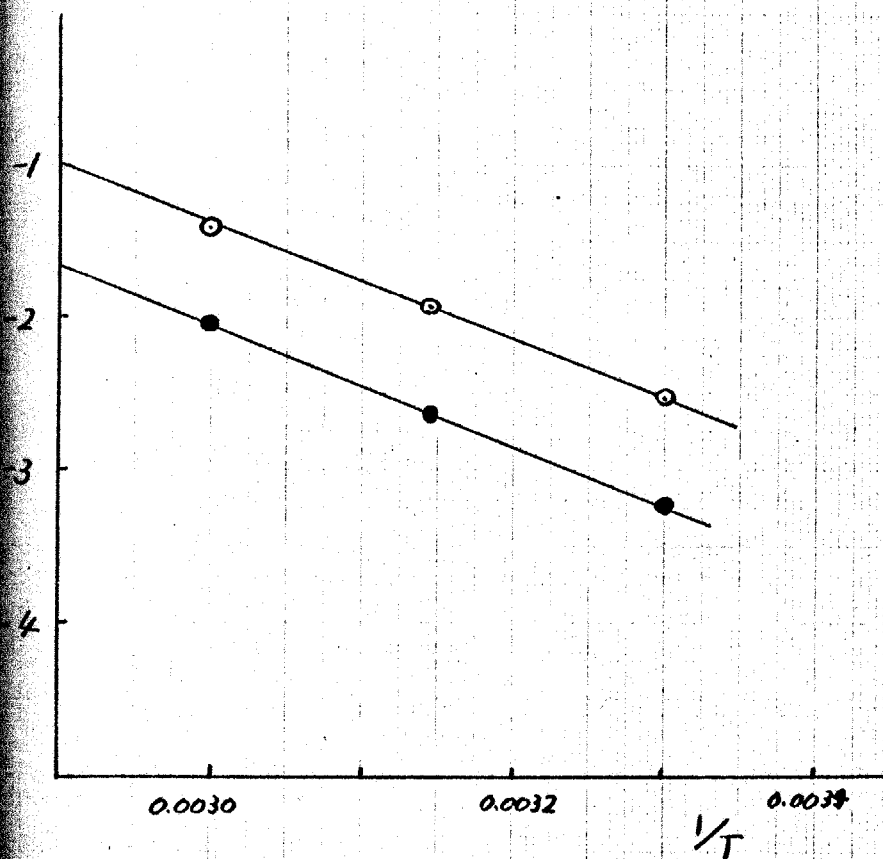


図 6-2 Arrhenius Plot

(表 6-2より)

○ in DOX, ● in DOX-131-IL (85/15)

6-5. 種々のアルキルブロマイド ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, および $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$) に対する (VPD-St) 共重合体の効果

前節で述べたように 共重合体を用いる場合、 PhONa -Copolymer 錯体によって形成される反応場は、PVPD homopolymer の場合とは異なっている可能性があることを E_a から推定した。(PVPD の場合 $E_a = 14.0 \text{ kcal/mol}$, Copolymer の場合 $E_a = 17.0 \text{ kcal/mol}$)。そうならば $t\text{-C-PhONa}$ 使用で見られたような RX に対する選択性が変化することが期待される。

この点に注目して 共重合体存在下で、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ および $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ に対する k_p , k_p/k_n の値、およびその比を測定した。表 6-3, 6-4 に DOX (不均-系), DOX-エタノール (85/15, 均-系), ベンゼン (不均-系) の3つの溶媒に対する結果を示した。

DOX 中について検討してみる。この場合はすべての実験は不均-状態である。 k_p は $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ の場合と同様、 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ も St のわずかな混入により減少するか、その値は 50% までほぼ同様の値をとり、68% (St%) で激減する。 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, および $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ に対する (k_p/k_n) の比をとてみると、
PVPD ; 1:0.54:0.22, 85% VPD copolymer ; 1: : 0.18, 80% VPD copolymer ; 1:0.61:0.19, 50% VPD copolymer ; 1:0.64:0.17

そして 32% VPD copolymer では、 $1:0.42:0.17$ となる。
 実験誤差を考えれば PVPD ホモポリマーと良く一致しており
 選択性は St 含有量に対する依存性はないようである。 6-3,
 6-4 で述べた反応場の違いは選択性に影響を与えていない
 ことになる。

第5章で述べたように RX に対する選択性の原因は、
 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ における A の項 とくに そのエントロピーの項である
 と考えてきた。 この場合も PVPD ホモポリマー における選択性
 とほぼ同じであることから 各々の RB に対する エントロピーの違い
 は PVPD の場合と同様と思われる。 ただ A の濃度依存性
 が PVPD と (VPD-St) copolymer において 同等とは限らないので
 エントロピーの絶対値については 議論できない。

k_p が PVPD に比べ減少していることから A (主としてエン
 トロピー) と E_a の依存性について 算出してみる。 PVPD の場合
 45°C で $k_p = 169 \times 10^4$ であるから $A = 0.21$, $e^{-\frac{E_a}{RT}} = 0.081$ となる。
 共重合体は 45°C で $k_p = 113 \times 10^4$ であり $E_a = 17.0 \text{ kcal/mol}$ である
 から $A = 0.24$, $e^{-\frac{E_a}{RT}} = 0.047$ となる。 従って k_p の減少は
 主として E_a の活性化エネルギーに 依っていると考えられる。

以上の結果から、共重合体を用いることにより 変化したと
 思われる反応場も RX に対する反応性を変えることはできな
 かった。

PVPDの場合と同様に、共重合体の場合も PhONa との錯体が不溶であるため、少々の状態変化より不溶性の方が大きな役割を果しているのかも知れない。

同様に不均一系で反応が進むベンゼンについてもその比は $1:0.67:0.20$ (PVPD), $1:0.52:0.15$ (VPD 50% 共重合体) となり変化は見られなかった。

均一系で反応が進む DOX-エタノール (85/15) においても k_p は減少するが (St 7~50% 一定, 68% で激減), k_p/k_n の比は. PVPD ; $1:0.75:0.67$, 85% VPD copolymer ; $1::0.60$ 80% VPD copolymer ; $1:0.71:0.60$ そして 50% VPD copolymer で $1:0.83:0.63$ となり 多少のばらつきはあるにしても PVPD の場合とほぼ同じであった。

表 6-3 VPD-St 共重合体存在下での ウィリアムソン反応
(PhONa + n-RBr)

— VPD 含有量と RBr の変化 —

• DOX solution

VPD % n-RBr	100 ^{a)}	85	80	50	32
C ₄	169 (100)	114 (67)	121 (72)	125 (74)	55.4 (33)
C ₈	98.0 (54)	— —	79.9 (44)	84.4 (47)	25.1 (14)
C ₁₆	37.8 (22)	20.7 (12)	23.4 (14)	27.7 (16)	9.20 (5.5)

まず内の数字は $k_p \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ (k_p'/k_n')

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}$, $[\text{n-RBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

$[\text{VPD-St copolymer}] = 2.7 \text{ mmol}$ Total volume 20 ml

Temperature 45.0 °C

a) $\bar{M}_n = 47000$

表 6-4 VPD-St 共重合体存在下でのウィリアムソン反応
($\text{PhONa} + n\text{-RBr}$)

—— VPD含有量とRBrの変化 ——

◦ DOX-ethanol (85/15, $\text{v/v}\%$) solution

VPD % $n\text{-RBr}$	100 ^{a)}	85	80	50
C ₄	29.7 (11)	22.0 (8.3)	22.9 (8.7)	22.8 (8.7)
C ₈	24.2 (8.0)	— —	19.5 (6.1)	22.4 (7.2)
C ₁₆	19.5 (7.2)	14.3 (5.0)	15.1 (5.3)	15.6 (5.5)

◦ Benzene solution

VPD % $n\text{-RBr}$	100 ^{a)}	50
C ₄	75 (144)	66 (130)
C ₈	50 (96)	35 (67)
C ₁₆	15 (29)	10 (19)

表中の数字は
 $k_p \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
(k_p'/k_n')

a) $\bar{M}_n = 47000$

表 と同条件

6-6 まとめ

6-3 から 6-5 での (VPD-St) 共重合体の結果を
まとめてみると.

① スチレン content と k_p , k_p/k_t の関係

ポリマー中にわずかに St が混入すると k_p , (k_p/k_t)
は減少するが、^{以後} 70~50% までは、ほとんど変化がない。
50% 以上になると k_p , (k_p/k_t) は急激に減少し
73% でその効果は、全くなくなってしまう。

② スチレン content と 選択性

スチレン content 50% までは content に全く依存
せず PVPD homopolymer の場合と同じである。

k_p , あるいは (k_p/k_t) が減少する原因は、その反応場
状態の変化が考えられる。ポリマー鎖中にスチレンが
入る事により PhONa の周囲のピロリドン濃度が減少した
り あるいは配位するのをさまたげたりする。さらにスチレンに
よる copolymer-PhONa 錯体の^{構造の}広がりが増長する。

選択性に差がでなかった事は、上記のよう
に反応場変化にもかかわらず RX の拡散速度に対する

違いを変える事ができなかったためと思われる。

不溶である事が言っているのか、あるいはこの程度の反応場の変化では、拡散に影響しないのかは不明である。

以上の議論において copolymer の分子量（実験の項で示したのは HLC によつて求めたもので スチレンのキリレーションを用いたため正確ではない。）やそのシーケンスの分布などを全く無視している。St content 7~50% において k_p , k_p/k_w に全く変化が見られなかった事や (k_p/k_w) の比が少しばらついたり、32% VPD と 36% VPD copolymer において k_p の大きさが逆転していたりする事は、あるいは上記の事が原因になっているかもしれない。

しかし 今まで行なつた実験は、DOX, DOX-エタノール系、ベンゼン系 程度で、copolymer の性質と

生じた実験がまだほとんど行なっていないためこの copolymer の特長が出ていないように思う。

これらの実験を付け加えるとともに VPD に対する相手モノマーの変化や、ブロック、グラフトとランダム共重合体の比較から共重合の効果を追求する必要がある。

< 文献 >

- 1) C. G. Overberger, J. C. Salamone, S. Yaroslavsky, J. Amer. Chem. Soc., 89 6231 (1967)
- 2) C. G. Overberger, H. Maki, Macromolecules, 3 214 (1970)
- 3) V. S. Pshezetsky, I. Massouh, V. A. Kavanov, J. Polymer Sci. C 22 309 (1968)
- 4) T. Kunitake, F. Shimada, C. Aso, Makromol. Chem., 126 276 (1969)
- 5) T. Kunitake, S. Shinkai, J. Amer. Chem. Soc., 93 4247 (1971)

第7章 架橋 PVPD gel の効果

7-1. はじめに

高分子を反応に用いる場合、試薬の一種として用いる以外に反応試薬の保持体として用いる事もある。前者が反応系における一要素として用いるのに比べ、後者は反応には直接関与せずどちらかと言うと反応容器の一種として考える事ができる。

このような高分子の使用法は比較的古くから行なわれており、最も多く使われかつ重要なものとしてはイオン交換樹脂が知られている。また、アミノ酸合成における Merryfield 法、酵素の固定や触媒の固定化などに数多く用いられている。最近では、有機金属触媒をこれらの保持体に付ける研究もいくつか報告されている。¹⁾⁻³⁾

高分子を保持体として用いる場合の利点をあげてみると

- (1) 保持体か不溶のため 反応系、生成物との分離が容易である。
- (2) 保持されるものが変化しない限り 何度でも使用できる。くり返し用いる事が容易である。

このため 高価なものや 危険な ものを 用いる場合 好都合である。

その他 保持されたもの同志が一定の距離にあるため 互いに相互作用がしにくく 寿命が延びるような場合もある。酵素の固定化により 固定した方が 寿命が延びたり⁴⁾ 不安定な有機金属錯体が長時間安定に存在するのは これらの例である。

以上のようにいくつかの利点をもつが、保持体の不溶性のため、一般に保持された反応基が反応系に作用するのに可溶性のものとは比べると劣り、又保持体のぼうじゅんが反応を左右する場合が多いため 反応溶媒の選択が重要である。

本研究では これらの保持体による利点 (1), (2) を考え “溶媒の固定化”⁵⁾ の可能性を検討した。

PVPD の 架橋不溶化、あるいは 極性非プロトン溶媒をポリスチレン樹脂 (2% 架橋) に化学的に結合させ その効果、特に 不溶化、架橋密度の反応に対する影響を PVPD と比較しながら 種々の条件で検討した。

7-2 実験

7-2-1

試薬類

。 架橋 ポリビニルピロリドン (PVPD gel)

N-ビニルピロリドンに所定量の γ -ジビニルベンゼンを加え開始剤として AIBN を用い、 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ で加熱 バルク重合により PVPD gel を得た。

重合後 大過剰のメタノール中に落とし 口過 洗浄により未反応の N-ビニルピロリドンを除く。メタノールをポンプでひいて除去した後、ジエチルエーテル中に落とす。メタノール中では十分ぼうじゅんしているがジエチルエーテルは非溶剤のため全くぼうじゅんせず固くなる。

乳鉢で十分すりつぶした後 ジエチルエーテルで数回洗浄し、 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 24時間乾燥。

N_2 置換して保存し、実験時はすべて N_2 下で用いる。なお架橋度は、元素分析により含まれているジビニルベンゼンの含量より算出した。

Ex No.	VPD mmol	DVB mmol	AIBN mmol	cross-link %
GV-6	362	31	6	15
GV-7	400	20	6	4

20 hr. $80 \sim 90^\circ\text{C}$

- 。ジビニルベンゼン架橋したポリスチレンゲルを保持体としたゲル

1. ポリスチレンゲルのクロルメチル化

8% 架橋ポリスチレンゲル（昭和電工製）を
クロルメチルメチルエーテル中でぼろじゅんさせ

（Pst gel 30g に対して $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 100 ml）

そこに 50 ml のクロルメチルメチルエーテルで希釈した

ZnCl_2 15 gr（あるいは SnCl_4 9 gr）を 1 時間

で滴下。滴下後 約 2 時間 還流。

反応終了後 冷却し 口過、アセトン： H_2O = 1:1

の混合溶媒、 H_2O の順で洗淨し、次に

ジオキサン：濃 HCl ： H_2O = 130 ml, 20 ml, 20 ml の

混合溶媒中で 1 時間 かくはん。口過し、

H_2O , アセトン, テトラヒドロフランの順で洗淨。

80 ~ 100°C で 24 時間 乾燥。

得られたゲルの元素分析 Cl 値より クロルメチル化

の割合を求める。

Cl %; 22.49 % → クロルメチル化 97%
（ベンゼン核 1 個に
対して 0.97 個）

2. 非プロトン性極性基の導入

2-1. ピロリドン基の導入

2-1-1. N-ベンジルピロリドン型

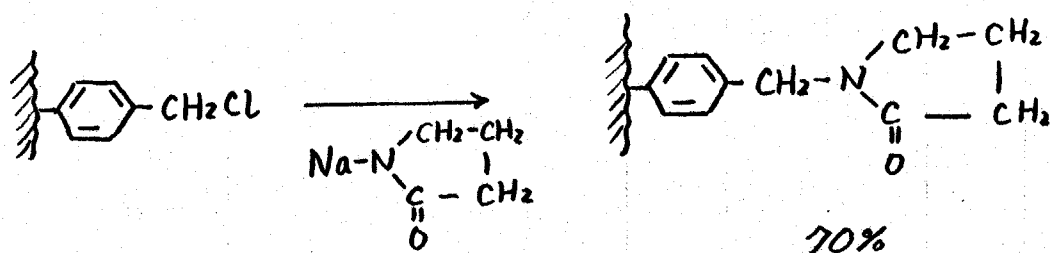
脱水蒸留した 2-ピロリドン 200 mmol と NaH 200 mmol を脱水乾燥したトルエン中で反応。数時間還流後、1日かくはん。 (100 ml)

脱水蒸留した ヘキサメチルホスホルトリアミド (HMPA) 50 ml 加え 0°C に冷やす。クロルメチル化ポリスチレン

ゲル 5 gr. (ClCH_2- 33 mmol に相当) と少しずつ添加 (N_2 下で行なう)。30分ですば

て加えた後、室温で一晩かくはん後 2時間還流。冷却後メタノール中に落とし口過、メタノール、 H_2O で洗淨。再びメタノール、アセトン、テトラヒドロフランの順で洗淨。

100°C で 24時間乾燥。IR スペクトルより $\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ の吸収存在。元素分析より含量を求める。



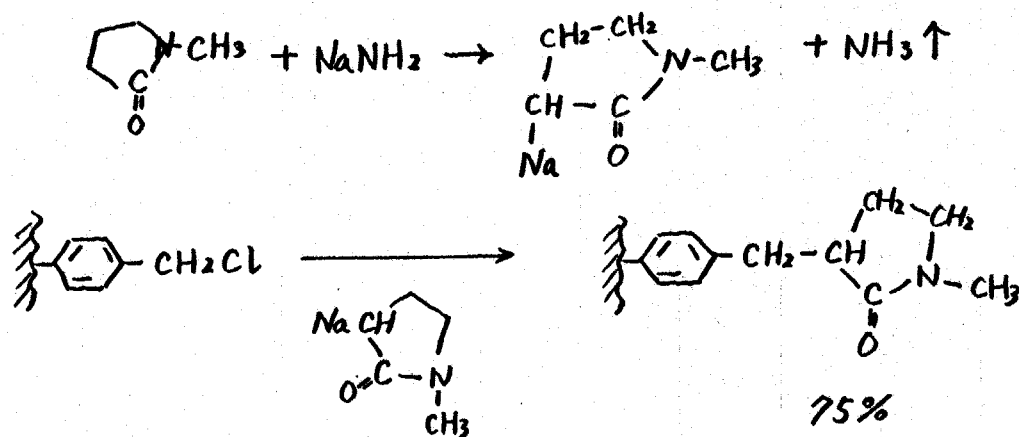
2-1-2 N-メチルピロリドン型

脱水蒸留した N-メチルピロリドン 100mmol と NaNH_2 100mmol を脱水トルエン中で反応させる。数時間還流後 1日かく (100ml) はんしておく。脱水蒸留した HMPA 30ml 加え 0°C に冷却し、そこに クロルメチル化 ポリスチレンゲル 5gr (33mmol ClCH_2 -基) を少量ずつ N_2 下で加えた後、室温にもどし 1日かくはん。2時間還流後、冷却し メタノール中に落とす。

ロ別した後 gel は メタノール, H_2O , アセトン, テトラヒドロフランの順で洗浄し 100°C 24時間乾燥。

IR スペクトルより $\text{>N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ の吸収存在。

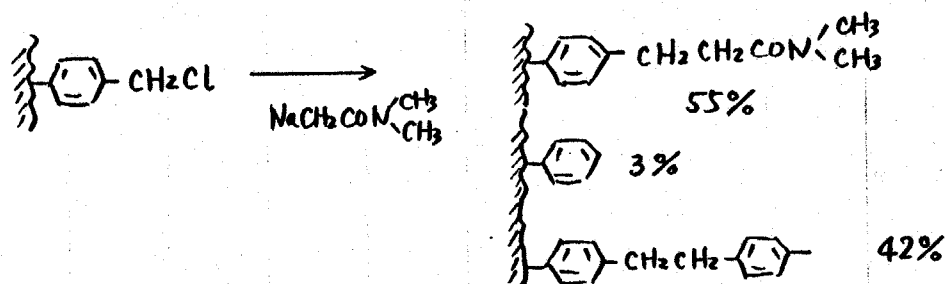
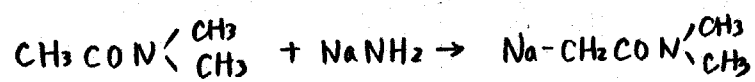
元素分析より 含量を求める。



2-2. N,N-ジメチルアセトアミド基の導入

2-1-2 と 同様の方法 (N-メチルピロリドンのかわり

に N,N-ジメチルアセトアミドを用いる以外は) である。



分子間, および分子内
CH₂Cl coupling

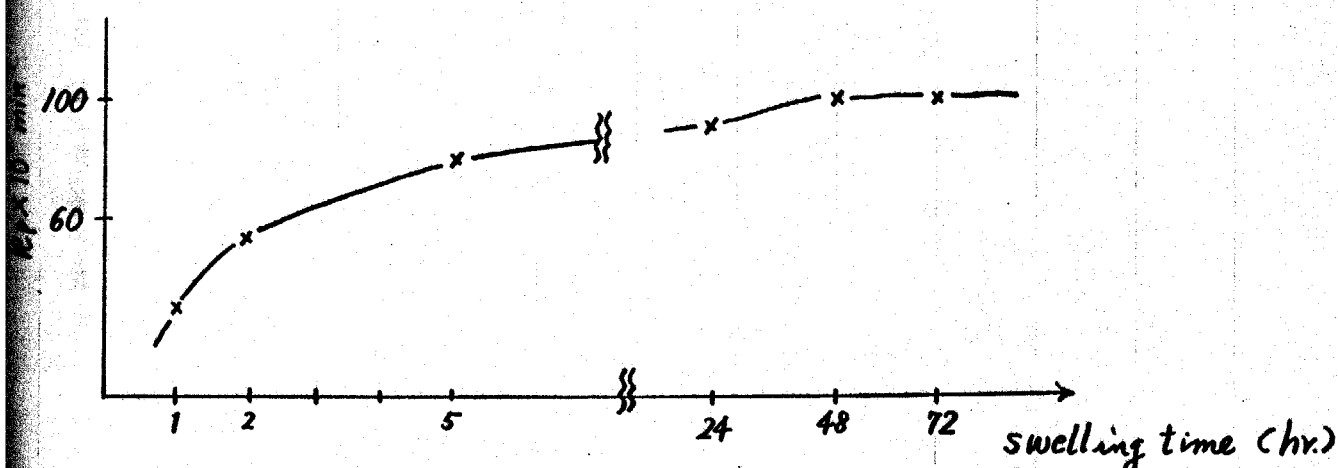
元素分析 C, H, N より求める。

Cl は 全く 含まれておらず。

2-2 実験操作

実験操作は PVPD の時と同様である。ただし PVPD と比較して PVPD gel は、実験前（反応前）に数日間 ぼうじゅん を十分にさせる時間が必要である。ぼうじゅん が不十分な場合は反応系に寄与しないため実際の値より低い値を示す。

たとえば、ぼうじゅん 時間と反応速度定数をプロットしてみると 下図のようになる。



$\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$ solvent DOX
 0.5 mmol 5.6 mmol total volume 20 ml
 additive PVPD gel (15% 架橋) 2.7 mmol
 反応, ぼうじゅん いずれも 45.0°C

いずれも数点行ない一定値になった値を採用した。

7-3 ウィリアムソン反応における 架橋 PVPD の効果

— 添加量と k_p , k_p'/k_u' の関係 —

45°C, DOX, DOX-エタノール (85/15) において、
PVPD gel (15% 架橋度) の添加量の効果を表 7-1, 2
に示す。

DOX 中の効果をみると 添加量が増加するにつれて
 k_p は増加し、 k_p'/k_u' は減少していく。 k_p の値を他の
場合と比較してみよう。 $\bar{M}_n = 47000$ の PVPD の場合、2.7mmol で
 169×10^{-4} 、そして可溶性ポリマーのモデルと考えられる VPD-
St copolymer (St content 15%, 架橋の場合は St のかわり
に同量の ジビニルベンゼンが入っている。) の場合は、
 121×10^{-4} である。従って PVPD gel は、PVPD の場合
より小さな値になり、さらに化学的に同じ組成をもつ
VPD-St copolymer よりさらに小さい。

これは、PVPD gel が他モノマー混入のための減少 (ジビニルベンゼン、架橋剤として用いるため) に加えて不溶性のためと考えられる。しかし それでも $k_p'/k_u' = 59$ と大きく 固定化溶媒としての利用には 好都合である。

次に DOX-エタノール (85/15) における効果をみると
添加量増加につれて k_p は増加している。逆に k_p'/k_u'
は減少する。

ところがこの溶媒中では、DOXの場合と違って PVPD gelの方が、PVPDの値よりすべての濃度において増加している。例えば、2.7 mmol 添加の場合をみると PVPD gel, 43.9×10^{-4} PVPD ($\bar{M}_n = 47000$) = 29.7×10^{-4} として前述した可溶性モデルと考えられる (VPD(85)-St) copolymer の場合は、 $k_p = 22.0 \times 10^{-4}$ である。

PVPD gel の k_p は、PVPD の 1.5 倍、copolymer の 2 倍にもなり、 k_p の順は PVPD gel > PVPD > copolymer となる。

他モノマーの混入や不溶性から考えれば当然 PVPD や copolymer より低い値を取るはずである。従ってこの場合は架橋点による何らかの効果が表われたわけで興味深い結果となった。

図 7-1, 2 に 添加量 と k_p , k_p'/k_n' の関係を示す。

表 7-1 ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) における
 反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p/k_N) の添加
 PVPD gel (15% 架橋) 濃度 依存性 (ジオキサン 溶媒)

additive \ mmol	0	0.50	1.35	2.70	5.40
NMPD k_N^*	0	0.10	0.49	1.69	4.13
PVPD gel k_p^* 15% 架橋 (k_p/k_N)	0	10.0 (100)	32.2 (66)	100 (59)	197 (48)
PVPD k_p^* $\bar{M}_n=47000$ (k_p/k_N)	0	19.5 (195)	70.1 (143)	169 (100)	— —

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}$ $[n\text{-BuBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

solvent ジオキサン total volume 20 ml

温度 45.0°C

* いずれも $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$ の値を表わす

表 7-2 ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) における
反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p/k'_N) の添加
PVDP gel (15% 架橋) 濃度 依存性

ジオキサン-エタノール (85/15 %) 溶媒

additive mmol	0	0.50	1.35	2.70	5.40
NMPD k_N^*	3.04	3.14	3.53	5.32	8.24
PVDP gel k_p^* 15% 架橋 (k_p/k'_N)	3.04 —	9.47 (64)	18.7 (31)	43.9 (18)	63.6 (12)
PVDP k_p^* $\bar{M}_n=47000$ (k_p/k'_N)	3.04 —	8.50 (58)	— —	29.7 (11)	38.8 (6.9)

* $\times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}$, $[n\text{-BuBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

total volume 20 ml

temperature 45.0°C

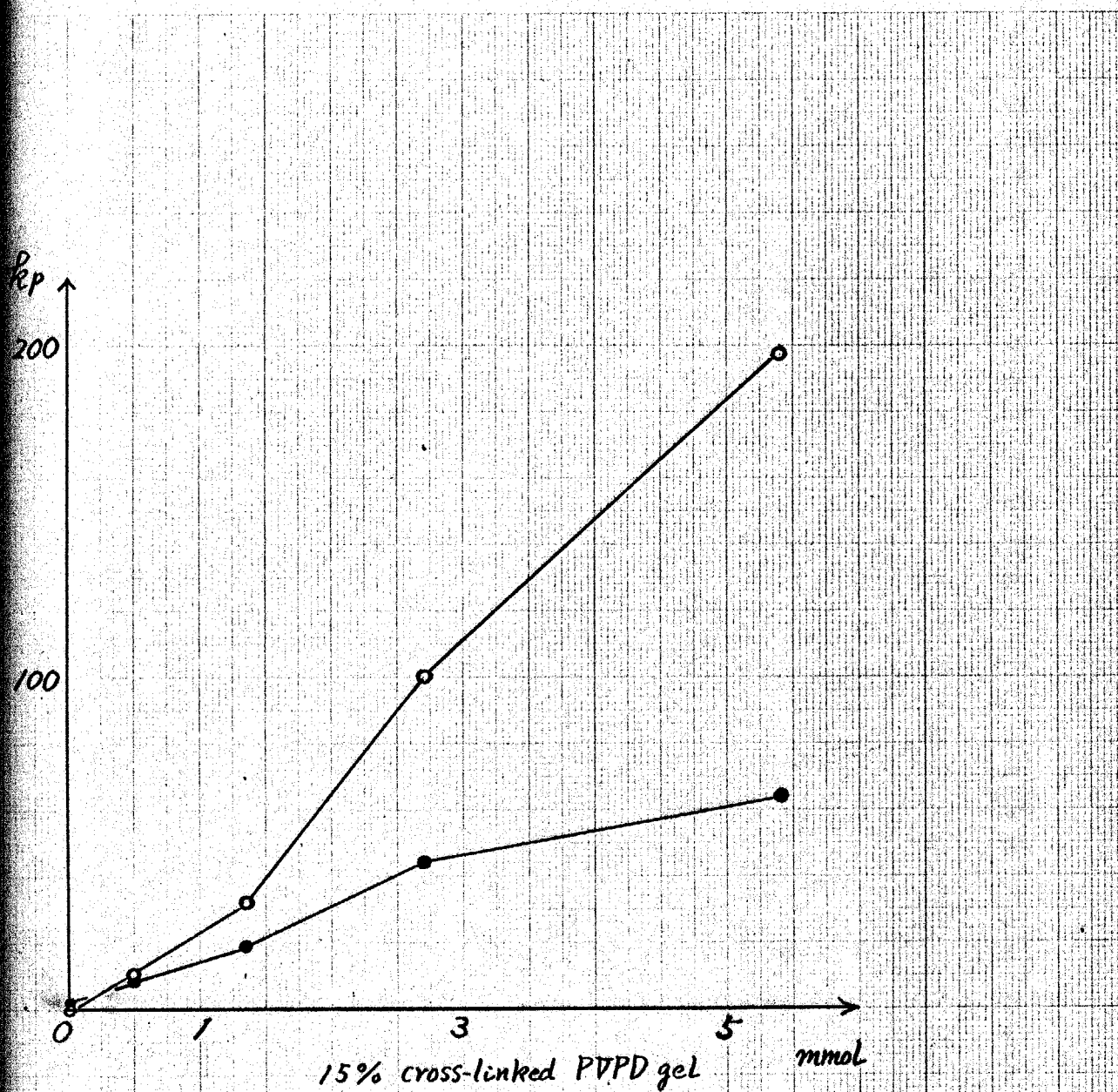


図 7-1 反応速度定数 k_p と濃度の関係

○ in DOX, ● in DOX-ethanol (85/15)

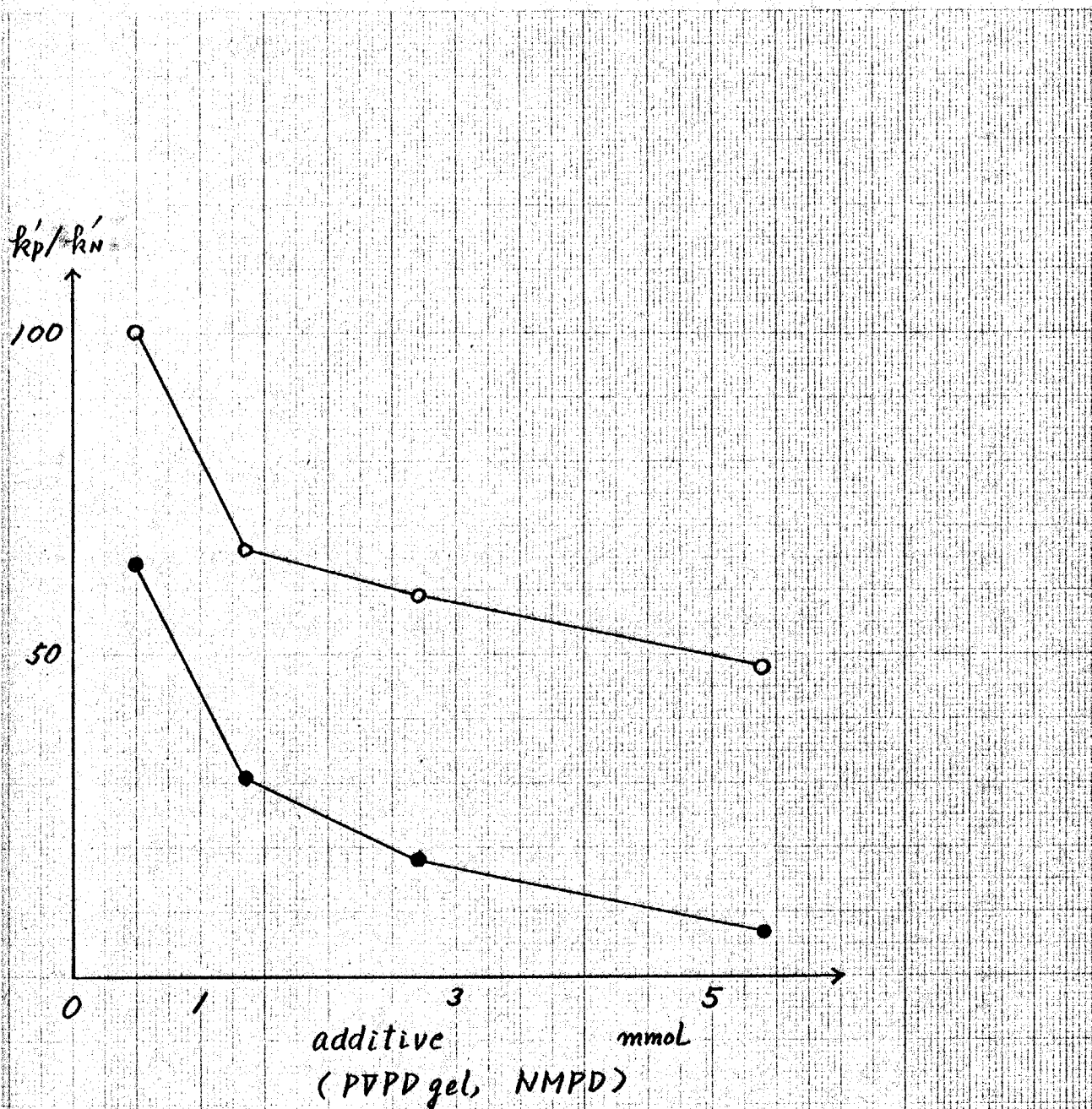


図 7-2 加速因子 (k_p'/k_n') と添加物濃度の関係

○, in DOX , ●, in DOX-ethanol (85/15)

7-4 架橋 PVPD の 架橋密度の 変化

添加 PVPD gel の 架橋密度の 変化と その k_p , および k_p/k_n の 比較を 表 7-3 に 示した。

DOX 中では, PVPD から PVPD gel にすると 4% の 架橋密度で 169×10^4 から 114×10^4 と 減少するの に 比べ, 架橋密度が 4% から 15% になっても 114×10^4 から 100×10^4 と それほど 減少しない。この現象は ちょうど 対応する 可溶性モデルである VPD-St copolymer の 場合によく似ている。Copolymer も St が 7% 入っただけで k_p は 169×10^4 から 114×10^4 と 大きく 減少するにもかかわらず 15% St が 入っても 121×10^4 と ほとんど 変わらない。 k_p の 値 自身も copolymer と gel の 場合は よく 似ている。わざわざ gel の 方が 小さいのは, 架橋不溶性によるものかもしれないが, DOX 中では, VPD-St copolymer も PVPD gel (VPD-ジビニルベンゼン copolymer と 考えられる) も ほとんど 区別がつかない。いいかえれば PVPD gel も VPD-ジビニルベンゼン共重合体として 挙動しているだけで、特に 架橋による 異なった 挙動は DOX 中では 現われなかった。

DOX 中での反応は、錯体形成による沈澱が生じ不均一な状態で反応が進む。そして反応場はこの沈澱の中であり、その状態は第3章で示したようになっていると考えてきた。そのようになっているならば PVPD がジビニルベンゼンにより部分的に架橋してあっても特に架橋による影響は出てこないように思われる。この場合 ジビニルベンゼンであっても、スチレンであってもそれほど大差ないため gel も copolymer もほぼ同じ値が示されたと考えた。

次に DOX-エタノール (85/15) について k_p をみると 4% 架橋により少し減少しているが、15% 架橋になると逆に増加し PVPD よりも大きくなっている。

対応する可溶性の (VPD-st) copolymer の値が $k_p = 23.3 \times 10^{-4}$, 22.0×10^{-4} であるから 4% 架橋はともかく 15% 架橋の k_p の値は 共重合体の効果だけでは考えられない。homo PVPD, あるいは copolymer の場合は DOX-エタノール (85/15) 中では溶解し、 PhONa と錯体を形成しても溶液中でかなり広がった構造を取っている。しかし 15% 架橋 PVPD は DOX-エタノール中でぼうじゅんはするが可溶性の polymer のように

広がった構造を取る事はできない。

第3章で述べたように 高分子効果にとっては収縮した構造の方が都合が良く 広がるにつれて加速効果はなくなってくる。PVPD gelの場合 架橋点によって広がる事が妨げられるので 可溶性ポリマーに比べ収縮した構造になっており そのために PVPDより大きな g_p あるいは g_p/g_N を示すのではないだろうか。

4% 架橋でそれほど効果が示されないのは、収縮した構造になるためには まだ架橋度が不足していると考えられる。

このように 架橋度により Polymerの構造をある程度 規制できれば さらに加速効果をあげる事も可能のように思われる。

表 7-3 ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) の
 反応速度定数 (k_p), 加速因子 (k_p/k_N) と
 添加 PVPD gel の架橋度変化の関係

add. 溶媒 架橋度	dioxane	dioxane-ethanol (85/15 v/v %)
NMPD k_N	1.69	5.32
PVPD $\bar{M}_n=47000$ 架橋度 0 % $k_p (k_p/k_N)$	169 (100)	29.7 (11)
GV-7 架橋度 4 % $k_p (k_p/k_N)$	114 (67)	26.0 (10)
GV-6 架橋度 15 % $k_p (k_p/k_N)$	100 (59)	43.9 (18)

k_N, k_p は いずれも $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$ の値

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}, [\text{n-BuBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

$[\text{additive}] = 2.7 \text{ mmol}$ total volume 20 ml

temperature 45.0°C

7-5 温度依存性

表 7-4 に、15% 架橋 PVPD gel 添加の場合の DOX, DOX-イタノール (85/15) 中での k_p , k_p/k_n の温度依存性を示した。

DOX 中では、温度が上昇するにつれて k_p が増加するが、 k_p/k_n は逆に減少する傾向にある。これは、PVPD の場合と同じ傾向である。

Arrhenius プロット (図 7-3) から 活性化エネルギー E_a を求めると 1.56 kcal/mol となる。この値は PVPD の場合の 1.40 kcal/mol , 対応する可溶性モデルである VPD(85)-St(15) 共重合体の 1.70 kcal/mol のちょうど中間の値になる。 k_p の値が 45°C で copolymer とほぼ同じであったため 7-4 では、差がないと考えたが、 E_a の値から推定すれば PVPD と copolymer の中間の状態 (反応場) になっており、必ずしも copolymer と同様の状態ではないようである。ただその反応場の違いが St と ヴィニルベンゼンによる違いなのか、架橋点による違いなのかはわからない。

次に DOX-イタノール (85/15) 中の値をみると 温度とともに k_p は増加し、 k_p/k_n は逆にやや減少気味である。いずれの温度でも gel の方が PVPD の値よりも大きく、PVPD においては k_p/k_n の温度依存性がないのに比べ gel の方は、やや減少気味である。

図 7-3 から E_a を求めると、 1.60 kcal/mol となる。この値は前頁で求めた DOX 中の値 1.56 kcal/mol に非常に近く PVPD の場合の 1.75 kcal/mol や VPD(85)-St(15) 共重合体の 1.80 kcal/mol と比較すると明らかに異なっている。従って E_a だけから考えれば、DOX-イタノール (85/15) 中であるにもかかわらず DOX 中の状態に近いと思われる。

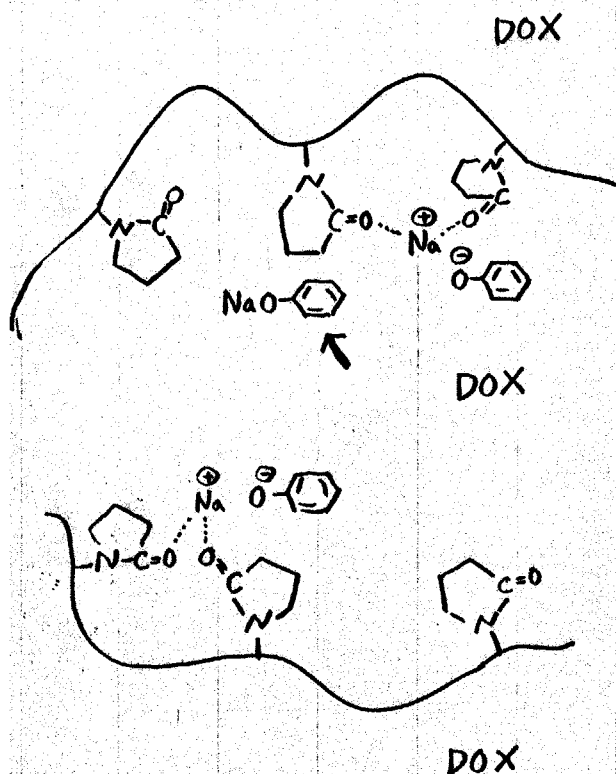
この事は、前章でも述べたように PVPD gel は架橋点のため PVPD のように広がった構造が取れず収縮した構造と取るという推定と一致する。

DOX 中の収縮は、架橋点よりむしろ PRONa によっているため同時に PRONa の活性化をとらなう。

DOX-イタノール (85/15) 中での収縮は、架橋点によっており状態が似てくるため錯体を形成している PRONa は、DOX 中のように活性化が起きるか

活性化の割合が増加するわけではないため k_p が DOX 中の
(81%)
値に比べると小さいと考えれば説明がつく。

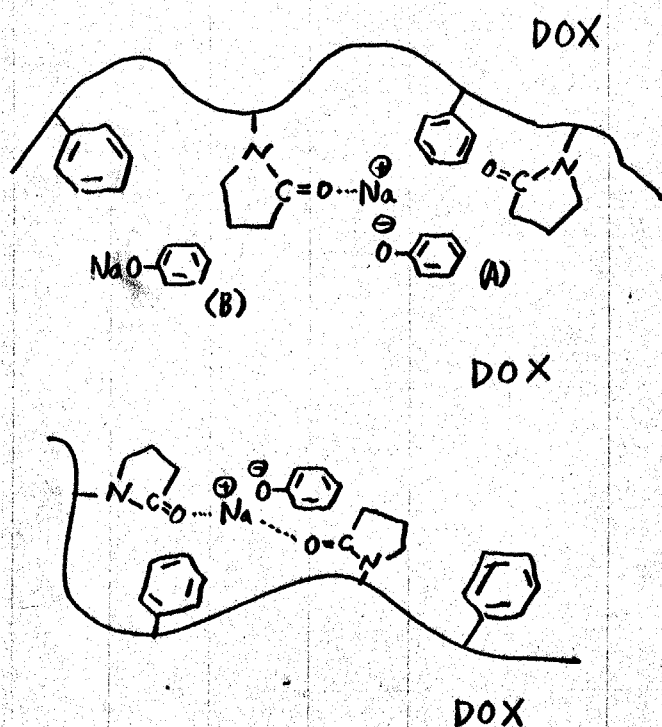
以上のような状態を図示すると。



DOX-IP1-IL (85/15)
PVPD + PRONa

PVPD 鎖が広がっているので
PRONaのまわりにすべてピロリドン
基がくるのではなく DOX 分子も
多く存在している。

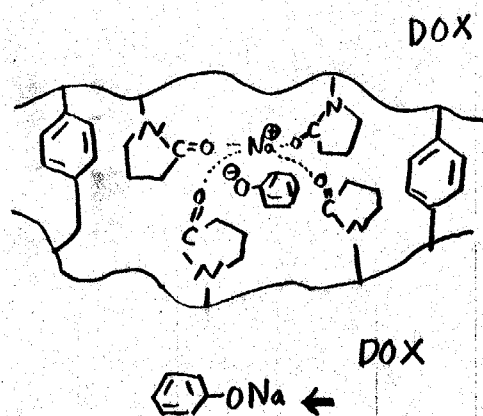
さらに↑のような complex 化
していない PRONa も存在



DOX-IP1-IL (85/15)
(VDP-St) copolymer

(VDP-St) 鎖が広がっており
鎖中に St が入っているため
(A) の PRONa のように (ピロリ
ドンの配位が St のフェニル基
によって防がれる。

さらに (B) のような free の PRONa
も存在



DOX-イタール (85/15)

PVPD gel + PRONa

PVPD がジビニルベンゼンによって架橋されているため広がる事ができない。
 そのため ピロリドン基の濃度が
 高くなり PRONa の近傍はピロリドン
 基ばかりになる。
 ただし ← のような 種の PRONa
 は存在している。

表 7-4 15% 架橋 PVPD gel 存在下でのウィリアムソン
反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$) における反応速度定数
(k_p), 加速因子 (k_p/k'_N) の温度依存性

Solvent \ Temp. °C	30	45	60
DOX	k_p^* 31.0 (k_p/k'_N) (62)	100 (59)	323 (56)
DOX-ethanol (85/15, v/v %)	k_p^* 12.0 (k_p/k'_N) (19)	43.9 (18)	148 (14)

*

k_p は $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$ の値である。

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}$, $[n\text{-BuBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

$[\text{PVPD gel}] = 2.7 \text{ mmol}$ total volume 20 ml

<参考> PVPD ($\bar{M}_n = 47000$) の場合

Solvent \ Temp. °C	30	45	60
DOX	59.2 (118)	169 (100)	495 (85)
DOX-ethanol (85/15, v/v %)	7.34 (11)	29.7 (11)	108 (9.9)

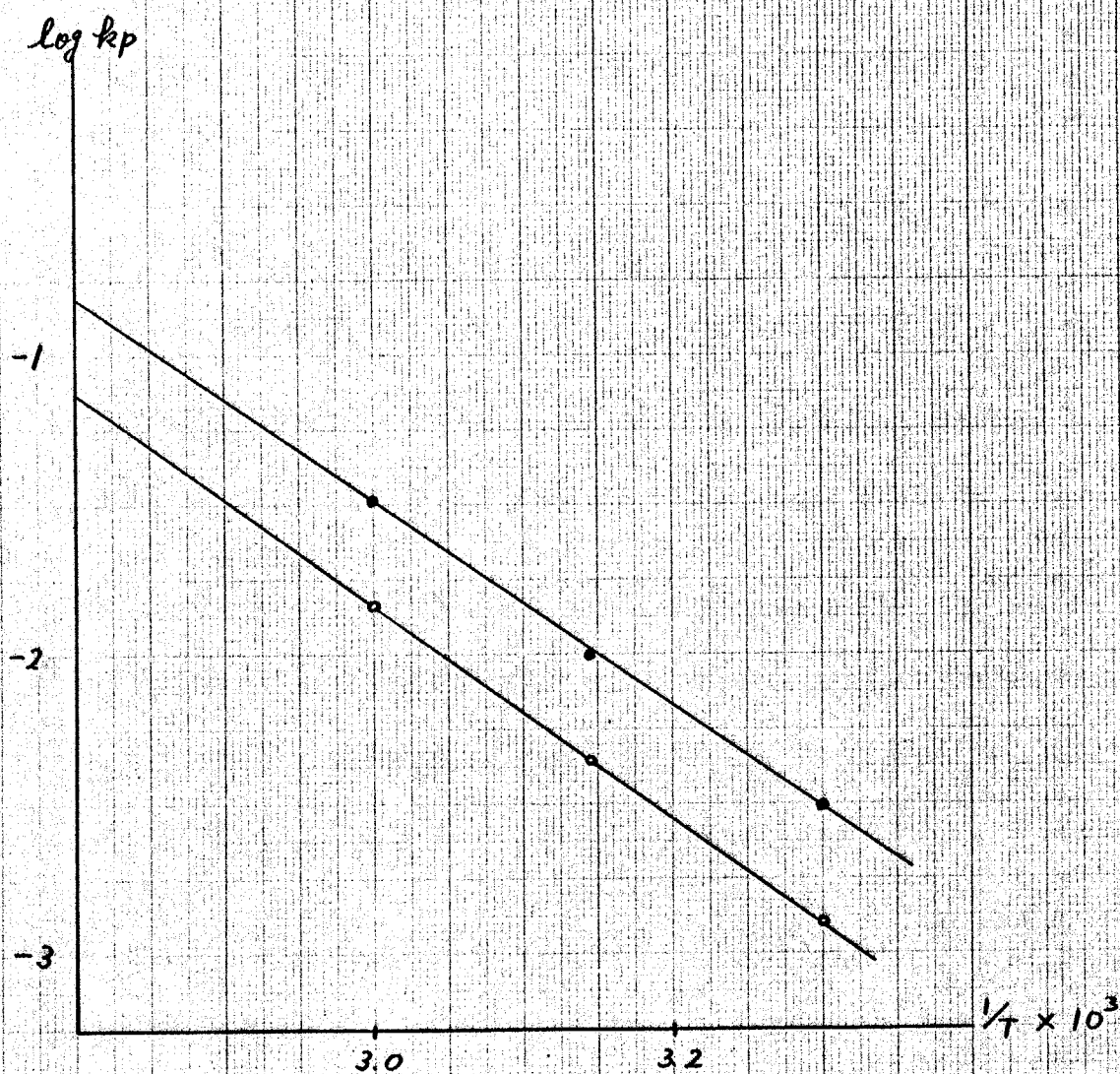


Fig 7-3 Arrhenius's Plot from Table 7-4

—●— in DOX
 —○— in DOX (85)-ethanol (15)

7-6 溶媒変化.

表 7-5 に 45.0°C、 15% 架橋 PVPD gel 添加における溶媒変化を示した。

DOX, THF, anisole は、PVPD 単独では いずれも可溶の溶媒であるが、生成する錯体は不溶である。

そしてその場合の錯体化は完全である。これらの溶媒中では、いずれも PVPD に比べ gel の方が

k_p , $k_p/k_t^{1/2}$ いずれも低くなっている。これは、gel-PVPD と PhONa によって形成される反応場が、PVPD-PhONa の場合に比べると架橋剤として入っているジビニルベンゼンのため都合が悪くなっていると考えられる。

(PhONa の活性化が PVPD に比べると劣る。第 6 章 共重合の項及び前章参照)

それに対して均一状態で反応が進み錯体化が不完全でその活性化も悪い溶媒であるエタノール、 η -ブタノール、DOX-エタノール (85/15) では逆に少し大きくなっているようである。これは架橋点によって PVPD のポリマー鎖の広がりがある程度せがけられたためと思われる。

表 7-5 種々の溶媒における 15% 架橋 PVPD gel
存在下での ウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$)
の反応速度定数 (k_p) と 加速因子 (k_p/k'_N)

$k_p, k_p/k'_N$ Solvent	k_p^*	k_p/k'_N	C.f. k_p/k'_N of PVPD ($M_n=47000$)
DOX	100	59	100
THF	148	21	24
anisole	83.3	65	150
n-butanol	15.5	3.7	3.6
ethanol	21.7	1.5	1.2
DOX-ethanol (85/15)	43.9	18	11

* $\times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}, \quad [n\text{-BuBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

$[\text{PVPD gel}] = 2.7 \text{ mmol} \quad \text{total volume } 20 \text{ ml}$

Temp. 45.0°C

7-7 種々のアルキルハライド ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, および $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$) における PVPD gel の効果

7-7-1 DOX 溶液について

—— 架橋度と $n\text{-RBr}$ の関係 ——

表 7-6 に DOX 中, 45°C における 架橋度と $n\text{-RBr}$ の変化を示した。7-4 で示したように $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ の場合 PVPD から 4% 架橋 PVPD gel にすると k_p は大きく減少するが 4% から 15% に 架橋密度が増加しても k_p はごくわずか減少するだけである。 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ についても同様の傾向が見られる。そして 架橋度が 4%, 15% となっても k_p の大きさは $n\text{-C}_4 > n\text{-C}_8 > n\text{-C}_{16}$ の順であり PVPD の場合と同じである。

第 5 章で行なったように $n\text{-C}_4$, $n\text{-C}_8$, $n\text{-C}_{16}$ に対する k_p/k_n の比をとってみると, ($n\text{-C}_4$ 基準) PVPD では, $1:0.54:0.22$, 4% 架橋 PVPD では, $1:0.54:0.21$ そして 15% 架橋では $1:0.54:0.22$ と 架橋度によらず 全く同じ比になってしまった。

従って 架橋度により k_p は減少するが, RX に対する k_p/k_n の比はまったく変化せず, これは 第 6 で述べた 対応する可溶性の VPD-St copolymer

において現われた特徴と同じである。

PVPD-gel と PVPD との反応場は 前者が 架橋剤としてジビニルベンゼンが入っているため 組成的にも、PhONa 近傍の環境も異なっていると考えられる。(7-5 参照)。

これは、 k_p の値や E_a の値が PVPD と異なっていることから示唆される。しかしこのような反応場の違いも 選択性には影響を与えていないようである。PVPD とほぼ同じ選択性を示すことから エントロピーの違いは同様であり、RX が反応する場合の制限も同じと思われる。(P160 参照)

k_p が PVPD に比べて減少していることから A (主として エントロピー) と E_a の依存性について算出してみる。PVPD の場合 45°C で $A = 0.21$, $e^{-E_a/RT} = 0.081$ である。(P184) PVPD gel の場合 45°C , $E_a = 15.6 \text{ kcal/mol}$, $k_p = 100 \times 10^{-4}$ であるから $A = 0.15$, $e^{-E_a/RT} = 0.067$ となり ともに約 8割程度減少している。従って k_p の減少は エントロピー項, E_a の両者に依っていると考えられる。

表 7-6 4%, 15% 架橋 PVPD gel 存在下でのウィリアムソン
 反応 ($\text{PhONa} + n\text{-RBr}$, $\text{R} = \text{C}_4, \text{C}_8, \text{C}_{16}$) における
 反応速度定数 (k_p) と 加速因子 (k'_p/k'_N)
 — 架橋度 と RBr の関係 —

• DOX 溶液

架橋度 % $n\text{-RBr}$	0 k_p^* (k'_p/k'_N)	4 k_p^* (k'_p/k'_N)	15 k_p^* (k'_p/k'_N)
C_4	169 (100)	114 (67)	100 (59)
C_8	98.0 (54)	65.1 (36)	58.5 (32)
C_{16}	37.8 (22)	22.8 (14)	22.4 (13)

* $\times 10^4 (\text{min}^{-1})$

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}$, $[n\text{-RBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

$[\text{PVPD gel}] = 2.7 \text{ mmol}$, Total volume 20 ml

Temperature 45.0°C

7-7-2 DOX-エタノール (85/15) 中において.

表 7-7 に結果を示す。15% 架橋 PVPD において、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ の k_p は、PVPD より大きな値を示す。 k_p/k_n の比をとってみると、PVPD では、 $1:0.75:0.67$, 4% 架橋 PVPD で $1:0.66:0.55$ として 15% 架橋で $1:0.54:0.33$ となり 架橋度とともに選択性が良くなる。

対応する VPD-St copolymer では選択性が PVPD と全く変わらなかった事と対比すると 反応場での状態はかなり違っているようである。

このように 架橋 PVPD においては、選択性は、DOX 中では PVPD と全く変わらなかったが、DOX-エタノール (85/15) においては、架橋による効果が現われ k_p 及び RX に対する選択性が変化する。

反応場自体が PVPD と違うのはすでに 7-7-1 でも述べたが、DOX 中では選択性にまでは影響をおよぼさなかった。DOX-エタノール (85/15) では^{なぜ}選択性に影響を及ぼすのであろう。

今まで k_p/k_n の比が変化した場合の共通点を調べてみると、例としては 1. t-Co-PHONa 使用 in DOX

2. PhONa 使用で DOX-エタノール, エタノール, m -ブタノールである。両者とも反応状態は均一である事が共通である。もう一度選択性について均一と不均一で分けなおしてみると不均一の場合は、 k_p の違いや、 E_a の違いあるいは化学的組成の違いなどから反応場の違いを強調しているにもかかわらず その比がほぼ $1:0.5:0.2$ である事がわかった。均一の場合は、いずれも選択性が極めて悪い。この事実から選択性の違いは、その錯体が溶解するか否かにかかっているとも考えられる。

PVPD gel は溶液中でぼろじゅんするか溶解はしない。DOX 中では PhONa を加えると不溶になるため問題ないが、DOX-エタノール中では PVPD gel は PhONa を加えた後でも PVPD の場合と違い溶解しない。このような不溶性が選択性にきいているのかもしれない。

表 7-7 4%, 15% 架橋 PVPD gel 存在下でのウィリアムソン反応 ($\text{PhONa} + n\text{-RBr}$, $\text{R} = \text{C}_4, \text{C}_8, \text{C}_{16}$) における反応速度定数 (k_p) と加速因子 (k_p/k_N)
 — 架橋度と RBr の関係 —

◦ DOX-ethanol (85/15, v/v %) 溶液

架橋度 % n-RBr	0 k_p^* (k_p/k_N)	4 k_p^* (k_p/k_N)	15 k_p^* (k_p/k_N)
C ₄	29.7 (11)	26.0 (10)	43.9 (18)
C ₈	24.2 (7.9)	20.7 (6.6)	29.4 (9.8)
C ₁₆	19.5 (7.2)	15.5 (5.5)	16.4 (5.9)

* $\times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}$, $[n\text{-RBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

$[\text{PVPD gel}] = 2.7 \text{ mmol}$, Total volume 20 ml

Temperature 45.0 °C

7-8 種々の Na 塩, および種々の アルキルプロマイド における PVPD gel の効果

7-8-1 DOX 溶液

表 7-8 でその結果を示す。PhONa についてはすでに 7-7 で述べたので要約すると。

- (1) k_p は 架橋 PVPD になると減少するか 架橋度によつてはあまり変化しない。
- (2) $n-C_4$, $n-C_6$ 及び $n-C_{16}$ に対する k_p/k_n の比は、PVPD の場合と全く変わらない。

以上の 2 点である。

β -NapONa についてみてみると、 k_p は PVPD から gel PVPD (4% 架橋) になると減少している。 k_p/k_n の比は、PVPD で $1:0.50:0.20$, 4% 架橋 PVPD-gel では $1:0.56:0.28$ となっておりほぼ同じである。

これより PhONa の場合とまったく同様の傾向を示した。

p -(t -C₈H₁₇)-PhONa の場合についてみてみると、 k_p は、PVPD から 架橋 PVPD にすると減少するか PhONa, や β -NapONa のように大きくは減少しない。 k_p/k_n の比を取ってみると、PVPD では $1:0.89:0.72$,

4% 架橋 PVPD gel では $1:0.82:0.58$ そして
 15% 架橋 PVPD gel では $1:0.84:0.50$ となり
 わずかではあるが 架橋密度により 選択性が良くな
 ってきている。これは DOX-イタノール (85/15) で述
 べたように 架橋密度により R の大きな $m-C_{10}$
 が 入りにくくなったためではないだろうか。

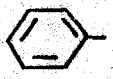
7-8-2 DOX-イタノール (85/15) 混合溶液

表 7-9 に 結果を示す。 $PhONa$ については 7-7-2 を
 参照。 $t-C_8-PhONa$ を用いた場合 $m-C_4H_9Br$ で 15%
 架橋 PVPD gel の場合 k_p のわずかではあるが PVPD の
 値より大きい事から $PhONa$ の場合と同様の事が示唆
 される。 k_p/k_n の比をとってみると PVPD で $1:0.96:$
 0.76 , PVPD (4% gel) で $1:0.96:0.73$ そして
 PVPD (15% gel) で $1:0.76:0.52$ となり 15% 架橋で
 選択性がかなり良くなった。 原因は $PhONa$ の場合
 と同様であろう。

表 7-8 種々の架橋度 (0, 4, 15%) の PVPD gel 存在下でのウィリアムソン反応 ($R'ONa + n-RBr$)

— Na 塩と RBr の変化 —

1. DOX solution

$R'ONa$	n -RBr 架橋度 %	0	4	15
	C_4	169 (100)	114 (67)	100 (59)
	C_8	98.0 (54)	65.1 (36)	58.5 (32)
	C_{16}	37.8 (22)	22.8 (14)	22.4 (13)
$t-C_8H_{17}$ - 	C_4	92.0 (36)	83.3 (33)	81.2 (32)
	C_8	77.0 (32)	65.0 (27)	65.0 (27)
	C_{16}	54.6 (26)	39.7 (19)	33.3 (16)
	C_4	130 (81)	79.9 (50)	—
	C_8	62.3 (40)	43.9 (28)	—
	C_{16}	20.9 (16)	19.3 (14)	—

内の
まず、数字は $k_p \times 10^4$, (k_p/k_n)

$[PhONa] = 0.5 \text{ mmol}$, $[n-RBr] = 5.6 \text{ mmol}$

$[PVPDgel] = 2.7 \text{ mmol}$, Total volume 20ml

Temperature $45.0^\circ C$

表 7-9 種々の架橋度 (0, 4, 15%) の PVPD gel 存在下
でのウィリアムソン反応 ($R'ONa + RBr$)

— Na 塩 と RBr の変化 —

2. DOX-ethanol (85/15, v/v %)

$R'ONa$	架橋度 % $n-RBr$	0	4	15
	C_4	29.7 (11)	26.0 (10)	43.9 (18)
	C_8	24.2 (8.0)	20.7 (6.6)	29.4 (9.8)
	C_{16}	19.5 (7.2)	15.5 (5.5)	16.4 (5.9)
$t-C_8H_{17}$ - 	C_4	27.4 (4.5)	26.4 (4.3)	29.5 (5.0)
	C_8	25.8 (4.3)	25.1 (4.1)	23.6 (3.8)
	C_{16}	20.8 (3.4)	19.5 (3.1)	17.3 (2.6)

また内の数字は, $k_p \times 10^4$, (k_p/k_n)

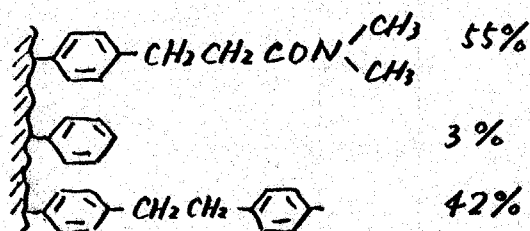
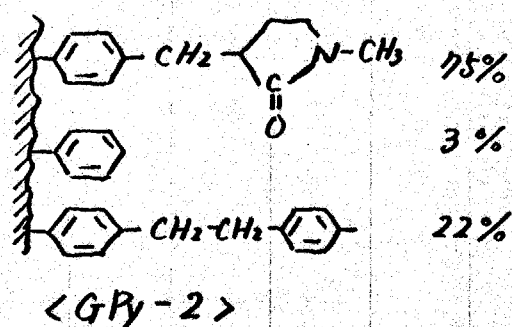
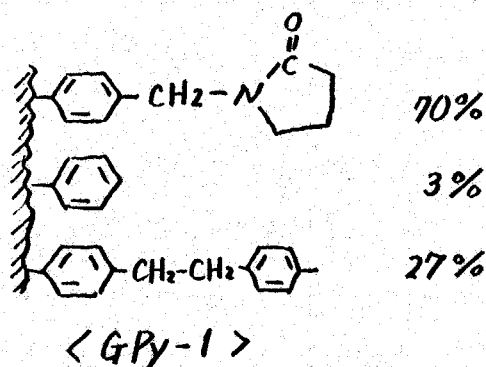
$[PhONa] = 0.5 \text{ mmol}$, $[n-RBr] = 5.6 \text{ mmol}$

$[PVPD \text{ gel}] = 2.7 \text{ mmol}$, Total volume 20 ml

Temperature 45.0°C

7-9. ホリスチレンゲルを幹として 溶媒分子を ハンダントに
付けた gel の効果

7-2 の実験の頂でのべた 3種の gel について検討
した。各々の構造を 下記に示すと



< GAA-1 >

結果を ^表 7-10 に示す。

いずれの形でも 高分子効果は 示すが PVPD-gel に比べるとかなり低い。ただしこれらは 反応時において $-CH_2Cl$ 基同志のカップリングが かなり起きるため、もとの Pst gel に加えて 新しく 多くの 架橋点が生じる。そのため 架橋度が 正確に わからなくなってしまうので 正確には 同い条件の比較にならない。

表 7-10 ウィリアムソン反応における ホリスチレンゲル
($\text{PhONa} + n\text{-BuBr}$)

を幹としたゲルホリマーの効果

gel Polymer	solvent	k_p^*	(k_p'/k_n')
GPy-1	DOX	14.3	(8.5)
GPy-2	DOX	27.0	(16)
GA-1	DOX	14 ~ 16	(20 ~ 23) ^{a)}
"	THF	14 ~ 15	(5 ~ 7) ^{a)}
"	benzene	2.45	(10) ^{a)}
"	$n\text{-BuOH}^{b)}$	7.4	(~2) ^{a)}

* $\times 10^4 \text{ min}^{-1}$

$[\text{PhONa}] = 0.5 \text{ mmol}$, $[n\text{-BuBr}] = 5.6 \text{ mmol}$

$[\text{gel}] = 2.0 \text{ mmol}$ Total volume 20 ml

Temperature 45°C

a) N,N -dimethylacetamide より k_n' を求めた。
(低分子類似体)

b) $[\text{gel}]$, $[N,N\text{-dimethylacetamide}] = 0.5 \text{ mmol}$

さらにこれらのペンダントは gel 表面にしかないため、
ウィリアムソン反応はすべて表面で起こる。そして PVPD
-gel と異なり gel の表面と内部では組成、性質が全く
違っている。この点でも gel そのものの性質が PVPD gel
に比べるとかなり違うと思われる。

Poly St gel を用いる場合、 ClCH_2 -化の割合が
容易に規制できるため 反応点の規制がコントロールでき
ある程度自由にペンダント基の種類を選択する事ができる。
さらにここでも示したように N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセト
アミドのような非プロトン極性溶媒そのものも簡単に
結合できる利点がある。その上母体ポリスチレン gel
の孔サイズ、架橋度が任意にそして容易に変えられる
ので反応条件を少し考えれば ($-\text{CH}_2\text{Cl}$ 同志のカッ
プリングを少なくする) いろいろな性質の gel 合成が
可能であろう。

7-10 まとめ

PVPDの変わりに PVPD gelを用いた場合の結果をまとめてみると、

- (1) DOX中、 k_p が PVPDに比べ減少する。架橋度の違いは、 k_p にそれほど影響を与えない。

RX に対する k_p/k_n の比は PVPDの場合と全く同じであり、架橋密度にも依存しない。

- (2) DOX-エタノール (85/15) 中

15% 架橋において特異な挙動が見られた。

k_p の大きさは、15% 架橋 PVPD gel > PVPD > 4% 架橋 PVPDの順である。

k_p/k_n の比も架橋度に依存し、架橋密度とともにその選択性が良くなる。

(1) については、 E_a や構造組成上の違いから PVPD-PhONa と PVPD gel-PhONa の状態が異なり共重合体と同様の原因で k_p が低下すると考えた。ただしこの反応場の違いは選択性を変化させるほどではない。

(2) については、架橋点による構造(収縮)保持のためと考えた。そしてそれに基づく反応場の違いは選択性

とも変化させる点で極めて特異的である。

< 文献 >

- 1) R. H. Grubbs and L. C. Kroll, J. Amer. Chem. Soc. 93 3062 (1971)
- 2) R. H. Grubbs, L. C. Kroll, and E. M. Sweet, J. Macromol. Sci - Chem., A(7)(5) 1047 (1973)
- 3) J. P. Collman et al., J. Amer. Chem. Soc., 94 1789 (1972)
- 4) G. Manecke, Biochem. J., 107 2 (1968)
- 5) 小田良平, 有機合成化学 25 (12) 1192 (1967)

第8章 総括

本研究は、高分子化した溶媒の反応における効果（高分子効果）を調べ、その解析を目的として行なったものである。

第1章では、本研究の動機およびその位置づけを行ない、本研究の方針について述べた。

第2章では、種々の S_N2 反応における PVPD の添加効果を検討し、ウィリアムソン反応において著しい加速効果が現われる事を見い出した。

そこでウィリアムソン反応を中心に、PVPD の濃度、温度、溶媒、さらに試薬を変えてその加速効果を検討した。特に溶媒により約100倍の効果を示す場合（DOX, anisole, benzene）とまったく加速のない場合（エタノール）がある事がわかった。

第3章では、第2章で得られた加速効果についての解析を試みた。生成錯体の解析、IR、スペクトルおよび粘度測定より、加速の原因は、試薬（ $PhONa$ ）のポリマー鎖近傍への濃縮、さらにその活性化である事を示し、収縮した構造の方が加速において好都合である事を見い出した。

第4章では、用いた PVPD の分子量とその加速効果の関係を示した。 $\bar{M}_n = 47000$ までは分子量増加とともに加速効果が增大するという分子量依存性を示した。この原因は UV スペクトルから PhONa の活性化である事をつきとめた。

第5章では、用いる RX に対する高分子の加速効果が違う事を見い出した。(試薬特異性)
添加 PVPD の量、分子量、温度、溶媒変化を行ない、各々の状況下での選択性を調べた。系中の RX , PhONa の測定からこの選択性は RX の拡散(反応場への)が原因であると推定した。

第6章では、PVPD の代わりに (VPD-St) 共重合体を用いて効果を調べた。St がわずかに入るとその効果は著しく減少するが 7% ~ 50% までは St 含有量に依存せず一定の値になる。50% を超えると効果は激減し 73% で全く示さなくなる。第5章で述べた選択性については、St 含有量に関係なく PVPD ホモポリマーと同様であった。

第7章では、PVPD の代わりに架橋不溶化した PVPD gel を用いて効果を調べた。

結果は、DOX 溶液中では 第 6 章で述べた 共重合体と ほぼ同じであったが、DOX-イタール(85/15, %) 中では 特に 架橋度 15% の PVPD gel において 架橋 効果の 効果と思われる 現象が示された。 k_p の 増加と RX に対する 加速効果の比の変化である。

謝 辞

本研究を行なうにあたり 終始適切な御指導、
助言して下さいました

山崎 升 助教授

中浜 精一 助手

及び 本研究中 いろいろ御支援 いただいた
山崎研究室の皆様に 深く感謝いたします。
また 元素分析をしていただいた 青藤 豊治氏に
御礼申しあげます。