

# イオン重合②: アニオン重合

アニオン重合の重合形式

アニオン重合するモノマー

A群:

スチレン  $\alpha$ -メチル ブタジエン イソプレン  
スチレン

B群:

アニオン重合の開始剤(求核種)

I群: アルカリ金属,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ,  $\text{NaNH}_2$ , Na-ナフタレン

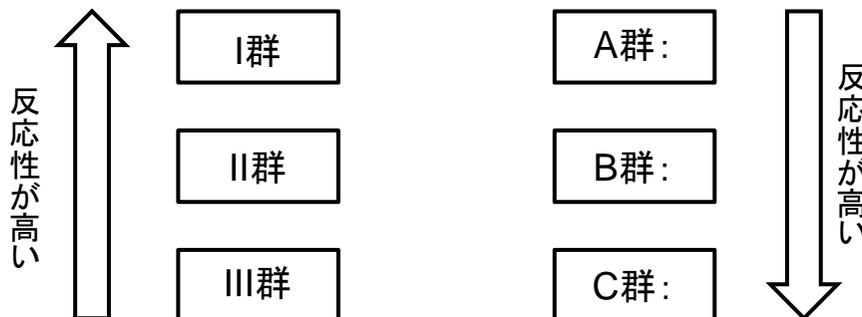
アクリル酸 メタクリル酸 アクリロ N,N-ジメチル  
メチル メチル ニトリル アクリルアミド

II群: Grignard試薬,  $\text{ROLi}$ , K-ベンゾフェノン

C群:

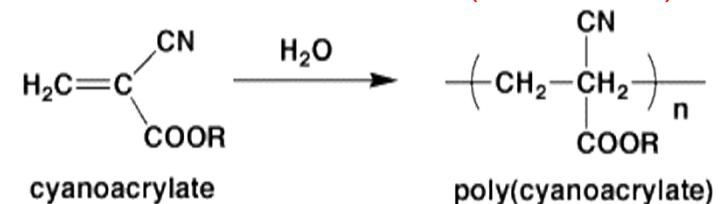
III群:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NR}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$

開始剤とモノマーの組み合わせには決まりがある  
(線を引いた組み合わせでないと重合しない)



ニトロ エチレン    メチレン マロン酸 ジエチル     $\alpha$ -シアノ アクリル酸 エチル    シアン化 ビニリデン

反応性が高いので  
瞬間接着剤として  
使われている(開始剤は水)

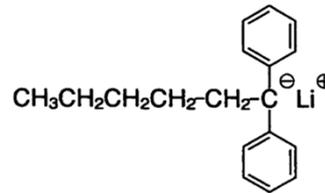
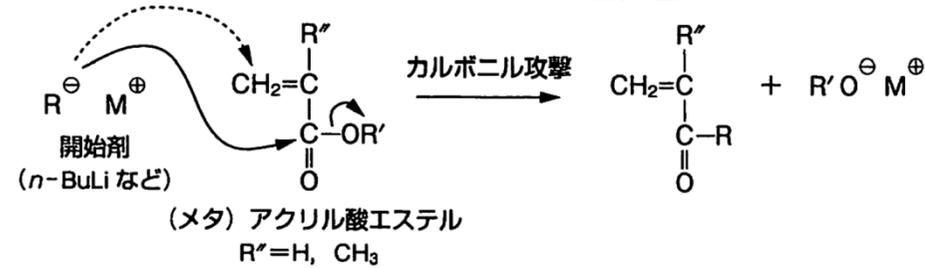


# アニオン重合における素反応①

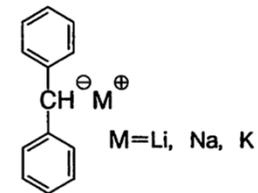
アニオン重合の開始剤(求電子種)による開始・生長反応

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ による開始反応

副反応(エステルを攻撃) 例: アクリル酸メチルなどのエステルでは  
エステル置換基にカルボアニオンが攻撃



1,1-ジフェニルヘキシルリチウム



ジフェニルメチルアニオン  
 $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$

Na-ナフタレンによる開始反応

# アニオン重合における素反応②

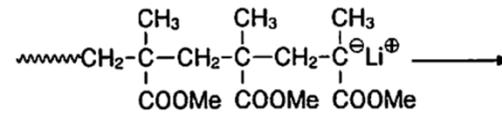
生長反応

停止反応

酸停止反応

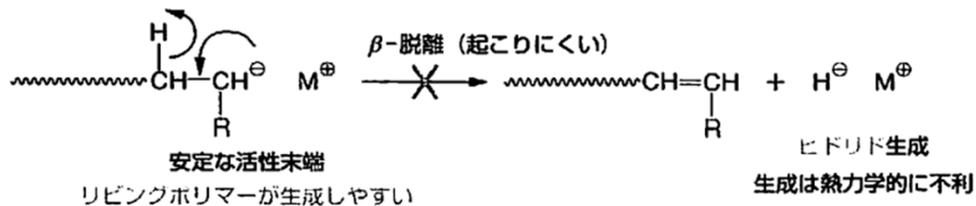
連鎖移動反応(一分子停止反応)

back-biting

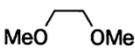
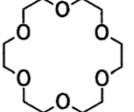
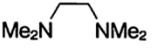
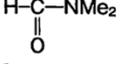
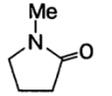


ヒドリド脱離反応は起こりにくい

アニオン重合におけるβ-脱離

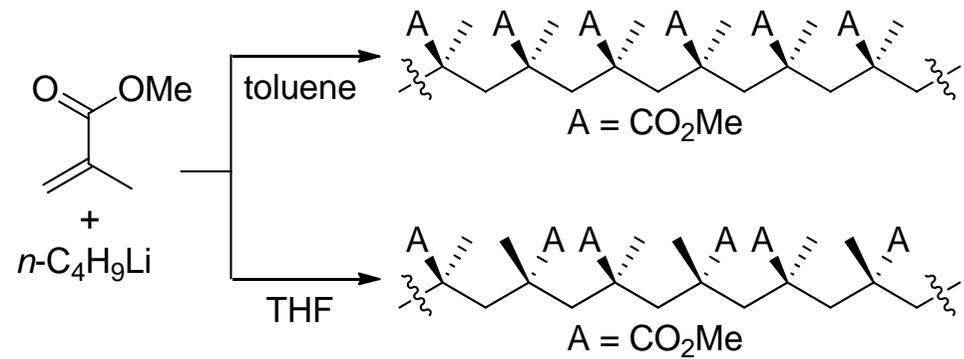


# アニオン重合における溶媒効果

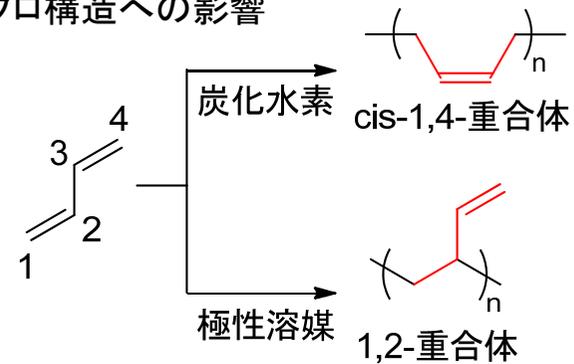
非極性炭化水素溶媒			
$C_6H_{14}$ , $C_7H_{16}$ ヘキサン, ヘプタン	 シクロヘキサン	 ベンゼン	 トルエン
極性溶媒 (エーテル, 第三級アミン, アミド)			
$Et_2O$ ジエチルエーテル	 1,4-ジオキサン	 テトラヒドロフラン (THF)	 アニソール
 エチレングリコールジメチルエーテル	 クラウンエーテル (18-crown-6)	 ピリジン	
 $N,N,N',N'$ -テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)	 $N,N$ -ジメチルホルムアミド (DMF)	 $N$ -メチルピロリドン (NMP)	

## 反応速度への影響

## 立体規則性への影響



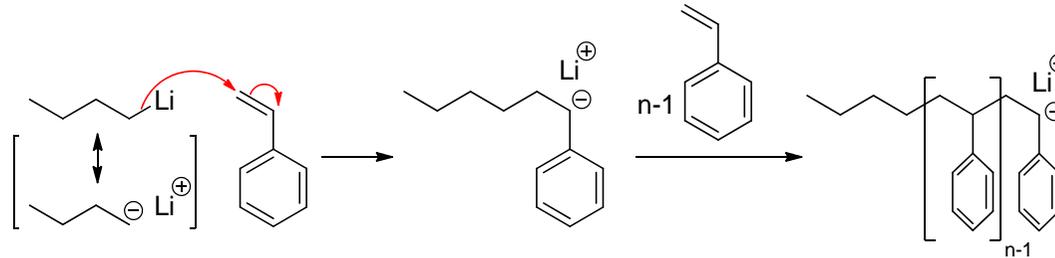
## ミクロ構造への影響



# リビングアニオン重合

## リビングアニオン重合とは？

スチレンやブタジエンなどの炭化水素系モノマーのアニオン重合をシクロヘキサンやベンゼンなどの炭化水素溶媒やTHFなどの極性溶媒中で行うと、



## リビング重合の特徴

・活性末端の存在により、

・連鎖移動反応が起こらないことにより、

・ポリマーの重合度は

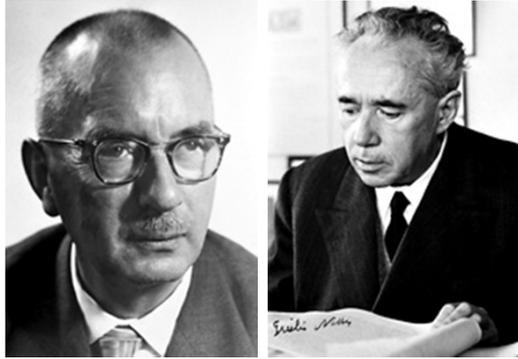
例:  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (1mol)とスチレン(200mol)を反応させた際に得られるポリマーは

# アニオン重合に関する例題

問  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ を開始剤としてTHF中でスチレンの重合を行った後、二酸化炭素を反応させ、次いで酸による反応停止を行った時に得られる高分子の構造を示せ。重合度は $n$ を用いて図示してよい。

# 配位重合 : Ziegler-Natta触媒

## 配位重合の発見



*"for their discoveries in the field of the chemistry and technology of high polymers"*

**Karl Ziegler** (1898-1973)

**Giulio Natta** (1903-1979)

触媒: 反応途中で自身は変化しないが、反応速度を高める作用のある化合物

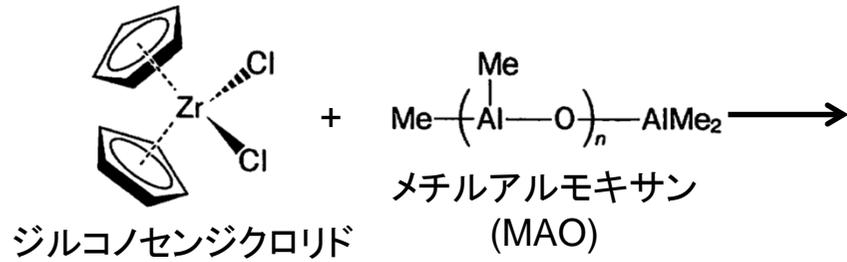
## 配位重合の重合形式

Tiへのアルケンの配位とTi-C結合へのアルケンの挿入が連続して起こる

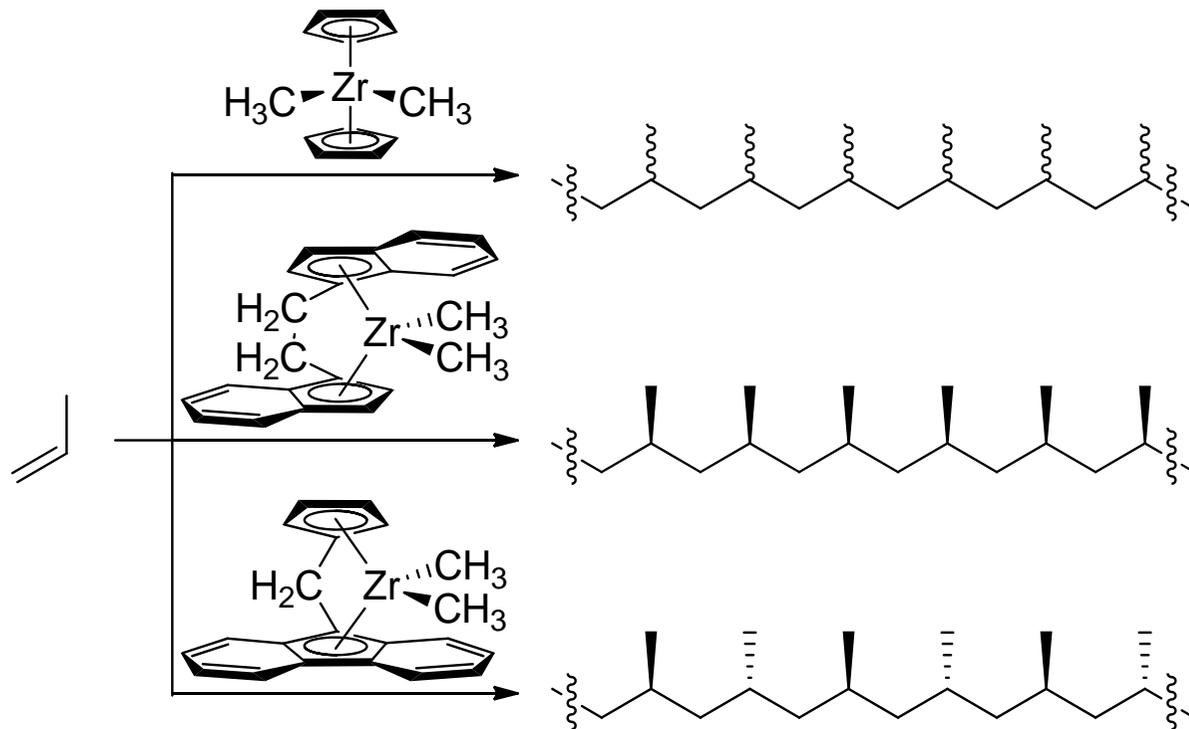
連鎖移動反応( $\beta$ -水素脱離反応・アルキル交換反応)

# メタロセン触媒

## Kaminsky触媒



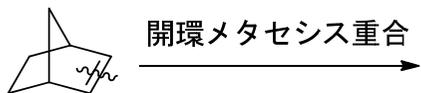
## ポリプロピレン合成のための改良Kaminsky触媒



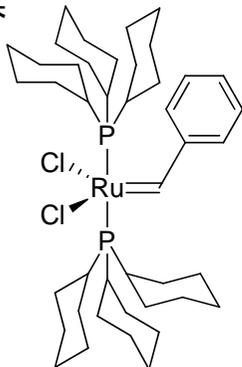
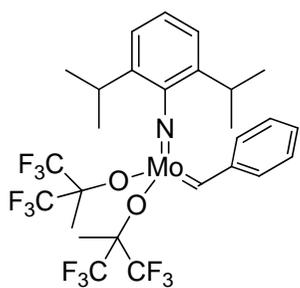
# 他の配位重合触媒

## オレフィンメタセシス触媒

開環メタセシス重合:



よく利用される触媒



反応機構



*"for the development of the metathesis method  
in organic synthesis"*

**Yves Chauvin** (1930-)

**Robert H. Grubbs** (1942-)

**Richard R. Schrock** (1945-)

# 配位重合に関する例題

問 次を示したモノマーを開環メタセシス重合して得られるポリマーの構造を記せ。  
ヒント:歪んだ二重結合のみが反応する。

