メタクリル酸メチルの立体規則性重合に関する分子軌道法的考察

(昭和 42 年 2 月 10 日 受理)

川 端 成 彬・古 川 淳 二^{*1}

種々の有機金属化合物による炭化水素溶媒中でのメタクリル酸メチルの重合において、触媒の構造と得られるポリマーの立体規則度との関係を、分子軌道法を用いて整理することを試みた。モノマーのカルボニル基の酸素と生長ポリマーイオン対の金属との間の配位安定化エネルギー ΔE_c を、Hoffmann の拡張 Hückel 法をさらに簡単化して計算した。 ΔE_c とポリマーの $\log i/s$ (i, s は diad のアイソタクティック構造およびシンジオタクティック構造の分率とする) との間には、触媒がアルカリ金属化合物であるか周期律表第Ⅱ族および第Ⅲ族金属の化合物であるかによって別々にはあるが、直線関係が見出された。

1 緒 言

立体規則性重合は高分子合成化学における最も興味ある問題の一つである。種々のモノマーの立体規則性重合について多くの報告がなされている¹⁾。なかでもメタクリル酸メチルは、ほとんど 100% アイソタクティック構造をもつポリマーからほとんど 100% シンジオタクティック構造を有するポリマーにいたる種々の立体規則度をもつたポリマーが合成されており、最も変化に富んだ立体規則性重合を行なうモノマーの一つである²⁾。しかし立体規則性重合の機構については不明の点が非常に多く、触媒の構造

や重合条件からポリマーの立体規則度を予測することは現在のところ不可能である。エステル基の構造の影響については調べられている^{2v)}が、触媒の構造の影響についての系統的研究はなされていない。

著者らは有機金属化合物による炭化水素溶媒中でのメタクリル酸メチルの重合における、触媒の構造と得られるポリマーの立体規則度との関係を、分子軌道法を用いて整理することを試みた。分子軌道法を用いて種々の立体選択反応の機構を論じることが試みられているが³⁾、現在の段階ではいわゆる孤立反応体近似の範囲内にとどまっており、触媒については十分な考慮を払われていない。

2 理 論

反応遷移状態のポテンシャルエネルギー V は、核 $1, 2, \dots, n$ の座標 $r_1, r_2, \dots, r_n$ の関数として表わすことができる。

$$V = f(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (1)$$

V を最小にする核の座標によって生成物の立体構造が決定される。したがって可能なすべての核の座標に対するポテンシャルエネルギーを求め、これが最小となる核の座標を求めればよい。しかし、複雑な多原子分子のポテンシャルエネルギーの絶対的大きさを算出する実際的な方法は、現在のところ知られていない。最近 Hoffmann⁴⁾ が発展させた拡張 Hückel 分子軌道法は、複雑な分子のポテンシャルエネルギーの近似計算に用いられ、ポテンシャルエネルギーの相対的關係のみを問題とする場合には、かなりの成果を収めている^{4, 5)}。この方法によれば、分子軌道関数 ψ は原子軌道関数 ϕ の一次結合で表わされる。

$$\psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j \quad (2)$$

炭化水素化合物について計算する場合には、水素の $1s$ 軌道、炭素の $2s, 2p_x, 2p_y$ および $2p_z$ 軌道が考慮される。拡張 Hückel 法は複雑な分子のポテンシャルエネルギーの近似計算を

*1 Nariyoshi KAWABATA, Junji FURUKAWA 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田。

1) N.G. Gaylord, H.F. Mark, "Linear and Stereoregular Addition Polymers", Interscience Publ. Inc., New York (1959); C.E.H. Bawn, A. Ledwith, *Quart. Rev.*, (London) 16, 361 (1962).

2) a) M.C. Miller, C.E. Rauhut, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4115 (1958); b) T.G. Fox, B.S. Garr, W.E. Goode, S. Cratch, J.F. Kincaid, A. Spell, J.D. Stroupe, *ibid.*, 80, 1768 (1958); c) J.D. Stroupe, R.E. Hughes, *ibid.*, 80, 2341 (1958); d) A.A. Korotkov, S.P. Mistengendler, N.V. Krasulina, L.A. Wolkowa, *Vysokomol. Soedin.*, 1, 1319 (1958); e) R.K. Graham, D.L. Dunkelberger, E.S. Cohn, *J. Polymer Sci.*, 42, 501 (1960); f) F.A. Bovey, B.V.D. Tiers, *ibid.*, 44, 173 (1960); g) F.A. Bovey, *ibid.*, 46, 59 (1960); h) W.E. Goode, F.H. Owens, R.P. Fellmann, W.H. Snyder, J.E. Moore, *ibid.*, 46, 317 (1960); i) A. Nishioka, H. Watanabe, K. Abe, Y. Sono, *ibid.*, 48, 241 (1960); j) J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Makimoto, *Makromol. Chem.*, 42, 165 (1960); k) D.L. Glusker, E. Stiles, B. Yonkoskie, *J. Polymer Sci.*, 49, 297 (1961); l) D.L. Glusker, J. Lysloff, E. Stiles, *ibid.*, 49, 315 (1961); m) A.A. Korotkov, S.P. Mitsengendler, V.N. Krasulina, *ibid.*, 53, 217 (1961); n) T. Makimoto, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 50, 116 (1961); o) T.G. Fox, H.W. Schnecko, *Polymer*, 3, 575 (1962); p) D.M. Wiles, S. Bywater, *ibid.*, 3, 75 (1962); q) Z.A. Azimov, S.P. Mitsendler, A.A. Korotkov, *Visokomol. Soedin.*, 4, 835 (1962); r) D. Braun, M. Herner, U. Johnson, W. Kern, *Makromol. Chem.*, 51, 15 (1962); s) D.L. Glusker, R. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 187 (1964); t) H. Abe, K. Imai, M. Matsumoto, *J. Polymer Sci.*, B 3, 1053 (1965); u) T. Tsuruta, T. Makimoto, Y. Nakayama, *Makromol. Chem.*, 90, 12 (1966); v) T. Tsuruta, T. Makimoto, H. Kanai, *J. Macromol. Chem.*, 1, 31 (1966); w) 古川, 川端, 小田, 高化投稿中。

3) a) R.B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 395 (1965); b) R. Hoffmann, R.B. Woodward, *ibid.*, 87, 2046 (1965); c) R.B. Woodward, R. Hoffmann, *ibid.*, 87, 2511 (1965); d) R.B. Woodward, R. Hoffmann, *ibid.*, 87, 4388 (1965); e) R. Hoffmann, R.B. Woodward, *ibid.*, 87, 4389 (1965); f) K. Fukui, *Tetrahedron Letters*, 2009 (1965); g) K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 498 (1966); h) R. Hoffmann, R.A. Olofson, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 943 (1966).

4) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39, 1397 (1963); 40, 2047, 2474, 2480, 2745 (1964).

5) E.B. Moore, Jr., *ibid.*, 43, 503 (1965).

可能にはしたが、分子が大きくなるにつれて計算時間は指数関数的に長くなり、現在のところではアントラセン (66 個の軌道) 位が限度である⁴⁾。したがってメタクリル酸メチルの有機金属化合物による重合反応の生長段階における遷移状態のポテンシャルエネルギーを、Hoffmann の拡張 Hückel 法を用いて算出することは、現在のところでは不可能といわなければならない。生長ポリマーについては末端モノマー単位のみを取り上げたとしても、100 個以上の原子軌道関数を考慮しなければならないのである。したがって遷移状態のポテンシャルエネルギーの値を最小にする立体配置の決定に重要な働きをされると思われる一つの因子のみをとり上げて、触媒の構造と得られるポリマーの立体規則度との関係を整理することを試みた。

アイソタクティックポリメタクリル酸メチルが生成する機構として、Bawn ら⁶⁾および Cram ら⁷⁾はポリマー末端ユニット、前末端ユニットおよび対イオンの間でキレート構造または環状構造を考え、これに対するモノマーの攻撃方向 (たとえば axial と equatorial) で末端の立体構造が定まるとしている。

また別の考え方としてポリマー末端ユニットとモノマーの置換基の立体配置の影響を考えることもできる。すなわち、前者はポリマー末端ユニットと前末端ユニット、後者ではポリマー末端ユニットと攻撃モノマーとの関係を議論するものであるが、いずれにしてもモノマーまたはポリマーの前末端ユニットのカルボニル基と触媒との一種の配位を問題としていることは確かである。シンジオタクティックポリメタクリル酸メチルの生成する機構について特に述べた報文はないが、上記のようなカルボニル基の配位が起こりにくい場合には、置換基の立体的反発によってシンジオタクティックポリマーが生成し易くなると考えることができる。

このようにメタクリル酸メチルの有機金属化合物による立体規則性重合を支配する一つの重要な因子は、生長ポリマーイオン対に対するモノマーのカルボニル基の配位の強弱であろう。はじめに述べたように、本報の目的は触媒の構造と得られるポリマーの立体規則度との関係を整理することにある。したがって生長ポリマーイオン対に対するモノマーのカルボニル基の配位能力を分子軌道法を用いて算出し、ポリマーの立体規則度との関係について検討することを試みた。

3 計 算 方 法

Hoffmann の拡張 Hückel 分子軌道法⁴⁾を用いてメタクリル酸メチルモノマーおよび生長ポリマーイオン対の分子軌道関数を求めた。考慮に入れた軌道およびイオン化ポテンシャル⁸⁾から求めたクーロン積分 H_{ii} の値を表 1 に示す。

表 1 クーロン積分

原子	軌道	クーロン積分 (eV)	原子	軌道	クーロン積分 (eV)
H	1s	-11.4	K	4s	-4.3
C	2s	-21.4	Mg	3s	-9.0
C	2p	-13.6	Mg	3p	-4.5
O	2s	-35.3	B	2s	-15.2
O	2p	-17.8	B	2p	-8.5
Li	2s	-5.4	Al	3s	-12.5
Na	3s	-5.1	Al	3p	-6.4

6) C. E. H. Bawn, A. Ledwith, *Quart. Rev.*, (London), 16, 361 (1962).

7) D. J. Cram, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2748 (1959).

8) “化学便覧”, 丸善 (1958) p. 898.

共鳴積分 H_{ij} は次式を用いて計算し、 K の値として 1.75 を用いた⁴⁾。

$$H_{ij} = 0.5 K (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij} \quad (3)$$

重なり積分 S_{ij} の値は表⁹⁻¹¹⁾より求めるか、または直接計算して求めた。4s 軌道を含む場合には 3s 軌道を含む場合と 5s 軌道を含む場合とについて計算し、その平均値を用いた¹⁰⁾。

本報の目的がモノマーのカルボニル基に対する生長ポリマーイオン対の配位の強さを用いて、メタクリル酸メチルの立体規則性重合を整理することであるので、さらにつぎのような計算上の簡略化を行なった。すなわち生長中のポリマー鎖の代りにメチル基を用い、触媒および生長ポリマーイオン対の会合の問題は無視した。本報では炭化水素溶媒中での重合の場合だけを取り上げたので、計算のさいに溶媒について考慮しなかった。メタクリル酸メチルモノマーの分子構造として実測結果¹²⁾を採用したが、計算を簡単にするために生長ポリマーイオン対に対する配位に関与するモノマーの電子は π 電子のみであるとしたので、簡単化のためにエステルメチル基は、イソプロペニル基とカルボニル基の形成する平面上にあるものとした。アルカリ金属アルキルは直線状であるとした。周期律表第 II 族および第 III 族の金属の化合物の場合には、金属が正四面体構造を形成する方向に置換基が結合しているものとした。結合距離は実測値¹²⁾を採用したが、不明の場合には Pauling の共有結合半径¹³⁾の和を用いた。生長ポリマーイオン対として、共有結合を有する化学種、溶媒によって分離されているイオン対、フリーイオンなどの化学種が考えられているが、本報では、炭化水素溶媒中での重合の場合のみを取り上げているので、共有結合を有する化学種を採用した。メチル基については別途に計算し、 sp^3 構造を有するラジカルとして取り扱った。

生長ポリマーイオン対の金属とモノマーのカルボニル基の酸素との間の配位安定化エネルギー ΔE_c は、生長ポリマーイオン対の各軌道と、モノマーの π 軌道とについて、次式を用いて算出した。

$$\Delta E_c = 2 \left(\sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{unocc}} - \sum_j^{\text{occ}} \sum_i^{\text{unocc}} \right) \frac{(c_i^i)^2 (c_j^j)^2}{E_j - E_i} (\gamma\beta)^2 \quad (4)$$

$$\beta = 0.5 K (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij} \quad (5)$$

K の値としては 1.75 を用いた⁴⁾、 S_{ij} の値は表⁹⁻¹¹⁾より求めた。式 (5) における S_{ij} を求めるさいには、イオン対の金属とカルボニル基の酸素との間の距離として Pauling のイオン半径¹⁴⁾の和を採用した。この値を用いると、この重なり積分は最大値をとる。また例えばマグネシウム化合物の場合この距離は 2.05 Å となるが、この値は臭化エチルマグネシウムエーテラートにおけるマグネシウムと、エーテルの酸素との間の距離の実測値 2.03 ~ 2.06 Å に一致している¹⁵⁾。なおホウ素化合物の場合には、ホ

9) R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff, *J. Chem. Phys.*, 17, 1248 (1949).

10) H. H. Jaffé, G. O. Doak, *ibid.*, 21, 196 (1953).

11) H. H. Jaffé, *ibid.*, 21, 258 (1953).

12) 小竹ら編, “大有機化学, 別巻 2, 有機化学定数便覧”, 朝倉 (1963) p. 510.

13) L. Pauling, “The Nature of the Chemical Bond” Chapter V, Cornell Univ. Press (1940).

14) L. Pauling, “The Nature of the Chemical Bond”, Cornell Univ. Press (1940) p. 346.

15) L. J. Guggenberger, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5344 (1964).

ウ素の電気陰性度が大きいために B-C 結合も B-H 結合もイオン結合性が弱く、共有結合性が強いので、共有結合半径を採用した。

ΔE_c の値はモノマーのカルボニル基が生長ポリマーイオン対に配位する方向によって異なる。本報ではこの配位する方向として、 ΔE_c の値が最大となる方向を採用した。この場合生長ポリマーイオン対の金属がモノマーのカルボニル基の酸素の共役している 2p 軌道の分布方向の延長上にある。生長ポリマーイオン対の金属とモノマーのカルボニル基の酸素とを結ぶ直線は、周期律表第Ⅱ族および第Ⅲ族金属の化合物を触媒とした場合には、金属が正四面体構造を形成する方向である。アルカリ金属化合物を触媒とした場合には外殻 p 軌道を考慮しなかったため、 ΔE_c の値は金属と酸素とを結ぶ直線の方に無関係である。アルカリ金属化合物においても外殻 p 軌道が重要な働きをしていることはよく知られている¹⁶⁾。しかし外殻 p 軌道の寄与は周期律表第Ⅱ族および第Ⅲ族金属の化合物の場合のほうが、はるかに大きいであろう。アルカリ金属原子の外殻 p 軌道のイオン化ポテンシャルの値が知られていないので、本報ではアルカリ金属の外殻 p 軌道を考慮に入れた計算をすることができなかった。

4 結果および考察

種々の有機金属触媒を用いた場合の生長ポリマーイオン対の金属と、メタクリル酸メチルモノマーのカルボニル基の酸素との間の配位安定化エネルギー ΔE_c の値と^{*2}、炭化水素溶媒中でそれらの有機金属触媒を用いて得られたポリマーの Natta の diad のタクティシティーの値とを、表 2 に示す。ここで ΔE_{cs} および ΔE_{cp} はそれぞれ ΔE_c の生長ポリマーイオン対の s 軌道に基づく項と p 軌道に基づく項とである。エーテルを用いないで合成した有機マグネシウム化合物を触媒として得られたポリメタクリル酸メチルの立体規則度については、核磁気共鳴スペクトルの測定結果が報告されていないので、赤外吸収スペクトルより得られる J 値^{2h)} から推定^{2r)} した。

アイソタクティックポリマーが生成する場合とジンジオタクティックポリマーが生成する場合の自由エネルギーの差を次式から

*2 従来の単純 LCAO MO 法による計算においては、芳香族炭化水素の π 電子系を取り扱う場合を除いて、半経験的パラメーターをいくつか導入することを避けることができなかった。半経験的パラメーターは種々の実験事実を説明できるように合理的に定められている。しかし各研究者によって用いられる値が異なり¹⁷⁾、計算結果には多分に任意性がある。しかし、本報で採用した拡張 Hückel 法においては、用いられる半経験的パラメーターは唯一つ K のみであり、またこの K の値はあらゆる場合に一貫して同一の値を用いるので、従来の単純 LCAO MO 法を用いた計算結果に存在したような任意性は非常に少ない。半経験的パラメーターの吟味をそのつど行なう必要がない。拡張 Hückel 法の信頼度を高めるためには SCF 法¹⁸⁾ が用いられる。用いた近似法の是非は別として、 ΔE_c の値そのものには任意性は非常に少ないのである。

16) L. Pauling, *Proc. Roy. Soc., A* 196, 343 (1949).

17) 例えば A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory" Wiley (1961).

18) 例えば J. A. Pople, D. P. Santory, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, S 129 (1965); J. A. Pople, G. A. Segal, *ibid.*, 43, S 136 (1965).

表 2 配位安定化エネルギーとポリマーの立体規則度

触 媒	溶媒	重合 温度 (℃)	Natta の diad のアイソ タクティ シティー (%)	生長ポリ マーイオ ン対のモ デル化合 物	配位安定化エネルギー (γ^2 eV)		
					ΔE_{cs}	ΔE_{cp}	ΔE_c
n-BuLi	トルエン	25	78 ^{2r)}	CH ₃ Li	0.755	—	0.755
"	"	0	81 ^{2r)}				
n-AmNa	"	0	72 ^{2r)}	CH ₃ Na	0.287	—	0.287
n-OctK	"	0	56 ^{2r)}	CH ₃ K	0.034	—	0.034
i-PrMgCl	"	0	89 ^{2h)}	CH ₃ MgCl	2.391	2.307	4.698
sec-BuMgCl	"	0	87 ^{2h)}				
n-BuMgCl	"	0	64 ^{2h)}				
(n-Bu) ₂ Mg	"	2	38 ^{2h)}	(CH ₃) ₂ Mg	1.873	1.956	3.829
AlH ₃	"	20	91 ^{2w)}	(CH ₃) ₂ AlH	2.514	2.988	5.502
B ₂ H ₆	"	20	16 ^{2w)}	(CH ₃) ₂ BH	0.596	2.420	3.016

求めることができる^{2r)}。

$$\frac{P_t}{P_s} = \frac{k_t}{k_s} = e^{-\frac{\Delta F_i - \Delta F_s}{RT}} \quad (6)$$

そこで著者らは ΔE_c を $\log i/s$ に対してプロットし、図 1 に示した。ここで i および s は Natta の diad のタクティシティーである。

図 1 ΔE_c と $\log i/s$ との関係

1: RLi, 2: RNa, 3: RK, 4: AlH₃, 5: RMgCl, 6: R₂Mg, 7: B₂H₆

図 1 からわかるように、アルカリ金属化合物を用いた場合と周期律表第Ⅱ族および第Ⅲ族金属の化合物を用いた場合とで別々にはあるが、 ΔE_c と $\log i/s$ との間には直線関係が見出された。触媒の種類別に論じなければならないが、 ΔE_c を用いてメタクリル酸メチルの立体規則性重合を整理することができるのである。図 1 の関係を用いれば新しい触媒を用いて得られるポリメタクリル酸メチルの立体規則度を、実験せずに予測することが可能であろう。

表 2 および図 1 に示したように、ジアルキルマグネシウムを用いた場合よりも、塩化アルキルマグネシウムを用いた場合のほうが、 ΔE_c の値が大きく、ポリマー中のアイソタクティック構造の割合も多い。従来からグリニャール試薬によるメタクリル酸メチルの重合においては、ポリマーの立体規則度に対する重合温度の影響が特に大きいことが知られている。高温で重合させるとアイソタクティック構造の割合が多い。一方、グリニャール試薬の構造として、RMgX と Dessy¹⁹⁾ の R₂Mg·MgX₂ の二つが提案されている。重合温度が低いと Dessy の構造の寄与が大きいためポリマー中のアイソタクティック構造の割合が異常に少なくなるのかも知れない。

19) R. E. Dessy, J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3476 (1957); R. E. Dessy, G. S. Handler, *ibid.*, 80, 5824 (1958).

図1は有機金属触媒の種類の違いによって二本の直線となったが、これは活性化エネルギーを考慮する代りに配位による安定化エネルギーを用いたからであると思われる。計算方法のところに述べたように、アルカリ金属化合物を触媒として用いた場合には外殻p軌道を無視して計算してある。2本の直線となったのはこのためであるかも知れない。しかし外殻p軌道の寄与の程度は、アルカリ金属化合物を触媒とした場合と比較すると、周期律表第II族および第III族金属の化合物を触媒とした場合のほうがはるかに大きいであろう。外殻p軌道の寄与が大きい場合には、生長ポリマーイオン対に対してモノマーが配位したときの金属と酸素とを結ぶ直線の方によって ΔE_0 の値は著しく異なってくる。表2には ΔE_0 の最大値を挙げておいたが、第II, III族金属

の化合物を触媒として用いた場合には、種々の立体的制約のために ΔE_0 の値が最大となるような立体配置がとれず、実際の配位による安定化エネルギーは表2に挙げた値よりも、はるかに小さいのかも知れない。 $\log i/s$ に対して ΔE_0 の代りにアイソタクティックポリマーが生成する場合の遷移状態におけるポテンシャルエネルギーと、ジンジオタクティックポリマーが生成する場合のそれとの差をプロットすれば、一本の直線が得られるのではなかろうか。はじめに述べたように、この計算を行なうことは不可能に近い。これと比較すると ΔE_0 は非常に簡単に求めることができ、この値を用いて立体規則性重合を整理することができるのである。