(1997年10月8日受付・1997年11月25日受理)

トリオキサンとエチレンオキシドを直接原料とする新規環状化合物 1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンの合成

京都工芸繊維大学 繊維学部 正本順三・山崎有亮・坂井 互・伊藤孝・堤 直人
京都工芸繊維大学 工芸学部 大西宣昭
旭化成工業テナック開発・技術部 永原 肇

Synthesis of a Novel Cyclic Compound from a Direct Reaction between Trioxane and Ethylene Oxide

*Junzo Masamoto^{*1}, Naoaki Yamasaki^{*1}, Wataru Sakai^{*1}, Takashi Itoh^{*1},
Naoto Tsutsumi^{*1}, Nobuaki Ohnishi^{*2}, and Hajime Nagahara^{*3}*

^{*1}Department of Polymer Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606 Japan

^{*2}Department of Chemistry and Material Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606 Japan

^{*3}Tenac Development and Technology Department, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. Kojimashionasu, Kurashiki, 711 Japan

Abstract : The direct reaction of ethylene oxide with trioxane was thought impossible because of the weak basicity of trioxane. Thus, as the initiation mechanism of the copolymerization of trioxane and ethylene oxide, the formation mechanism of dioxolane from ethylene oxide and formaldehyde was proposed by several authors, and this mechanism was thought plausible for a long time.

We found a new reaction, that is, the direct reaction of ethylene oxide with trioxane and isolated a novel cyclic formal. From this novel cyclic formal, 1,3,5-trioxepane was formed and then dioxolane was also generated. A new intermediate, or a novel cyclic compound, was separated using a micro-distillation apparatus. Its chemical structure was confirmed using ¹H-NMR, ¹³C-NMR, Mass spectrum and elemental analysis. The new isolated intermediate or novel cyclic compound was 1,3,5,7-tetraoxacyclononane, which identifies a new direct reaction between trioxane and ethylene oxide. This reaction identified the precise initiation mechanism of the copolymerization of trioxane and ethylene oxide.

(Received 8 October, 1997 ; Accepted 25 November, 1997)

1. 緒 言

オキシメチレンを繰り返し単位とするポリオキシメチレンはポリアセタール樹脂と一般的に呼ばれ、金属に置き代わるエンジニアリングプラスチック(略してエンブラ)として広く用いられており、現在我が国では年間14万トン生産されている。ポリアセタール樹脂は一般的にはホルムアルデヒドの単独重合(アセタールホモポリマー)、

またはトリオキサンとエチレンオキシドとの共重合(アセタールコポリマー)の両者が生産されている。ポリアセタール樹脂は射出成形品として多く用いられているが、一部、その押し出し物の線状体の超延伸物は高強度・高弾性率繊維として期待され、現在市場開拓が行われている。

ポリアセタール樹脂の製法についてのホルムアルデヒドの重合に関する研究の報告例は概して多くない¹⁻⁶⁾。一方、トリオキサンの共重合に関する研究例は数多く報告

されているが、大部分はトリオキサンとジオキソランの共重合に関する学術的な研究である。しかしながら、現実の化学工業で生産されているトリオキサンとエチレンオキシドとの共重の研究は工業的な見地からも学術的な見地からも重要で有るにもかかわらず、これまでの所研究報告は概して少ない⁷⁻¹²⁾。

トリオキサンとエチレンオキシドとの共重合の研究として、古くはWeissmerlら^{7,8)}の研究が上げられる。Weissmerlら^{7,8)}は重合過程でホルムアルデヒドの生成が認められ、およびジオキソランが認められることより、共重合の開始反応機構として、重合の開始反応に先立ちトリオキサンがホルムアルデヒドに分解し(式1)、生成したホルムアルデヒドがついでエチレンオキシドに挿入反応を起こし、ジオキソランが生成するとした(式2)。Weissmerlら^{7,8)}により提案されているジオキソラン生成の反応スキームを以下に示す。ついで生成したジオキソランがトリオキサンと共重合するという開始反応機構を提案した。この反応機構は長らく妥当な物として広く受け入れられてきた。また、Collinsら¹²⁾は、Weissmerlら^{7,8)}の機構をさらに裏付ける実験データを発表した。また、トリオキサンの塩基性が弱いゆえにトリオキサンとエチレンオキシドとの直接反応はあり得ないとした。

我々はトリオキサンとエチレンオキシドの共重合の初期反応過程について研究を行っている際に従来の報告では起こり得ないとされていたトリオキサンとエチレンオキシドとの直接反応という新しい反応が生じることを見出した。また、その反応により、従来見出されていなかった不安定な中間体が生じ、その中間体が新規な環状化合物であることを見出した。ここでは、その新規環状化合物の構造を同定したので報告する。

Weissmerlら^{7,8)}により提案されたジオキソラン生成反応スキーム

2. 実験

2.1 試料

トリオキサンは旭化成工業株式会社より提供された精製トリオキサンを使用した。

エチレンオキシドは市販のエチレンオキシド(5 kgボンベ入り)をそのまま精製することなく使用した。

共重合の開始剤として $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を用いた。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ は減圧下で蒸留を行い、ガラスアンプルに封入し冷蔵庫に保管して使用前に開封して用いた。

2.2 反応

反応は工業的に実施されているバルク重合とし、エチレンオキシドの量も工業的に実施されている条件とほぼ等しく⁹⁾した。100mlのガラス製三つ口フラスコにトリオキサン(30 g)を窒素雰囲気下で溶融(70°C)させ、マグネチックスターラーで攪拌させながら所定量のエチレンオキシド(トリオキサンに対して4.5mol%)を溶解させたのち、シクロヘキサンで希釈した $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (トリオキサンに対して 7×10^{-5} mol/mol)を反応器にマイクロシリンジにて注入し、70°C常圧で反応させた。触媒注入後、反応器から注射器で反応混合物を約30秒間隔で抜き出し、微量のKOHを溶解させたn-PrOH中で反応を停止させた。

2.3 反応物より新規環状化合物の分離

反応混合物は大科工業(株)製taikaミクロ蒸留器(理論段: 15段)を用いて常圧蒸留で分離した。新規環状化合物の沸点は大気圧下で180°Cであった。

2.4 分析

反応解析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。キャピラリーカラム(溶融シリカにメチルシランを被覆)を使用し、FID検出器を備えた昇温型ガスクロ島津GC-14Aを使用した。

構造物の同定には400MHzNMR(JEOL JNM-AL400 FT NMR System Spectrometer)を使用し、 ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMR測定を行った。溶媒として CDCl_3 を使用した。

質量分析は日立M-80Bを使用し、分子量、組成式を求めた。測定方法はEI測定で70eVで行った。

3. 結果および考察

3.1 新規環状化合物の構造決定

新規な反応中間体(新規環状化合物)は常圧下でのミクロ蒸留により分離した。その沸点は大気圧下で180°Cであった。また、さらに精製するために減圧蒸留を行った所、減圧下(25torr)での沸点は95°Cであった。

その化学構造を ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMR、質量分析、微量元素分析により確認した。

Fig. 1 ^1H NMR pattern of the new intermediate.

図1は新規化合物の ^1H -NMRを示す。そのチャート図より、この新規環状化合物は1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンと同定された。従来起こり得ないとされていた、トリオキサンとエチレンオキシドの直接反応が生じたことを示している。なお、Ha(ホルマル結合のプロトン、ケミカルシフト：5.05ppm)、Hb(ホルマル結合のプロトン、ケミカルシフト：4.93ppm)、Hc(エーテル結合のプロトン、ケミカルシフト：3.85ppm)の比は1：2：2であり、1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンの化学構造式と一致する事が確かめられた。

図2は新規化合物の ^{13}C -NMRを示す。この図は3つの異なる炭素原子の存在を示している。Ca(ホルマル結

Fig. 2 ^{13}C NMR pattern of the new intermediate.

合の炭素、ケミカルシフト：96.9ppm)、Cb(ホルマル結合の炭素、ケミカルシフト：97.1ppm)、Cc(エーテル結合の炭素、ケミカルシフト：70.5ppm)の3つの異なる炭素原子の存在は1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンの化学構造式と一致する事が確かめられた。

図3は新規環状化合物のEIマスペクトルを示す。分子量134が示され、また組成式 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ となり、これらは1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンの分子量および組成式と一致する事が確かめられた。

Fig. 3 EI mass spectrum of the new intermediate.

また、微量元素分析値は炭素含量の実測値が44.76wt%であり、計算値の44.78wt%と良い一致を示した。また、水素含量の実測値も7.75wt%であり、計算値の7.50wt%と良い一致を示した。

3.2 初期反応過程の解析

新規な反応中間体は新規な環状化合物である1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンと同定された。この化合物はトリオキサンとエチレンオキシドとの直接反応という新しい反応により生成することがわかった。この結果より、正確なトリオキサンとエチレンオキシドの開始反応の機構が明かとなった(式3)。

最初にエチレンオキシドはトリオキサンと反応し1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンを生成する。ついで、1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンから、ホルムアルデヒドが脱離する事により、1,3,5-トリオキセパンが生成する。そして、さらに、トリオキセパンからジオキサンが生成

Fig. 4 Concentration profile of reactant of trioxane and ethylene oxide. EO: ethylene oxide, TOCN: 1,3,5,7-tetraoxacyclononane, TOXP: 1,3,5-trioxepane, DOXL: dioxolane

する。

図4に実験データを示す。最初にエチレンオキシドの濃度の減少と共に1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンが生成する事がわかる。ついで1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンの濃度の減少と共に1,3,5-トリオキセパンの濃度が上昇した。1,3,5-トリオキセパンの生成より若干遅れてジオキソランが生成し、1,3,5-トリオキセパンの濃度の減少と共にジオキソラン濃度が上昇した。

なお、エチレンオキシドの消滅に要する反応時間は260秒であった。また、この時点で1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンも消滅した。一方、1,3,5-トリオキセパンおよびジオキソランは存在している。反応時間300秒となると、反応系に白濁が認められ、反応停止後のn-PrOH中に微量の重合体と思われる析出物が生じた。反応時間300秒以降は反応系は白濁し、粘性が増し、スラリー状となるために注射器でサンプリングはできなくなった。さらに時間の経過と共に白色の固体状の重合物の塊となった。

反応時間260から300秒の反応挙動から見ると、1,3,5-トリオキセパンとジオキソランとの間には平衡濃度が存在しているように思われるが、1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンには平衡濃度は存在していないようである。これは、おそらく環状化合物の環の歪みエネルギーの差に基づくものと思われる。5員環化合物であるジオキソラン、7員環化合物である1,3,5-トリオキセパンに比して9員環化合物である1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンとの環の歪みエネルギーは大きいことが推察される。シクロアルカンの場合、9員環化合物の環の歪みエネルギーは5員環、7員環化合物に比して約27kJ/mol高いと見積もられている¹³⁾。おそらく環の歪みエネルギーの差が1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンを不安定な化合物としているものと思われる。その結果、これまでのWeissermel

ら^{7,8)}の研究、Collinsら¹²⁾の研究では、1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンは見出されなかった結果、エチレンオキシドとトリオキサンの直接反応は生じないと解釈されていたものと思われる。

以上本研究の結果を纏めると、トリオキサンとエチレンオキシドとの共重合の初期反応過程の解析を行う事により、従来生じないとされていたトリオキサンとエチレンオキシドとの直接反応という新しい反応を見出した。また、ここで生じた反応生成物は1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンという新規な環状化合物であった。

本研究の一部は平成9年度繊維学会年次大会研究発表会(東京、1997年6月)で発表した。

謝 辞

本研究にあたり、¹H-NMRおよび¹³C-NMRを測定していただいた京都大学化学研究所大嶺恭子氏に感謝の意を表する。

文 献

1. C. E. Schweitzer, R. N. MacDonald and J. O. Punderson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 158(1959).
2. T. A. Koch and P. E. Lindvig, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 164(1959).
3. W. H. Linton and H. H. Goodman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 179(1959).
4. Y. Kobayashi, I. Suzuki and S. Ishida, *Hydrocarbon Processing*, **51**(11), 111(1972).
5. L. M. Blair, *Technical Pap. Reg. Tech. Conf.-Soc. Plast. Eng. Southeast Ohio Sec.*, 164(1976).
6. K. Matsuzaki, T. Hata, T. Sone and J. Masamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2560-2566(1994).
7. K. Weissermel, E. Fisher and K. Gutweiler, *Kunststoffe*, **54**, 410(1964).
8. K. Weissermel, E. Fisher, K. Gutweiler, H. D. Hermann and H. Cherdron., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 526(1967).
9. M. B. Price and F. B. McAndrew, *J. Macromol. Sci. A-1*, **2**, 231(1967).
10. C. S. Chen and EdWard, *Adv. Chem. Ser.*, **911**, 359(1968).
11. C. S. Chen and EdWard, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A4**, 349(1970).
12. G. L. Collins, R. K. Greene, F. M. Beeradinelle and W. H. Ray, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1597(1981).

13. P. Kubisa, in "Cationic Polymerization: Mechanism, Synthesis, and Applications" ed. by K. Matyjaszewski, Dekker, New York, **1995**, pp. 437. 553.