トリエチルアルミニウム・遷移金属キレート化合物系による アルキレンオキシドの重合†

(昭和 38 年 4 月 6 日 受理)

神 原 周・旗 野 昌 弘・高 橋 明 雄*

次の一般構造であらわされる多数の遷移金属キレート化合物がトリエチルアルミニウムと反応して、エポキシドの開環重合にきわめて有効な錯合体触媒を形成することを見出した。エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシドおよびフェニルグリシジルエーテルのように1置換のエポキシドのみならず、イソブチレンオキシド、2-クロルメチルプロピレンオキシドのような2置換のエポキシドもこれらの錯合体触媒で容易に重合し、特に1置換のエポキシドからは結晶性の高分子量の重合体がえられた。実験結果は配位アニオン重合機構によって説明できる。

一般構造

M: Ti, V, Cr, Mo, Fe, Co, Ni などⅦ～Ⅷ族の遷移金属

D₁, D₂: 同種または異種の電子ドナー

n: 遷移金属の原子価

1 緒 言

エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびその他のエポキシ化合物がアニオン触媒、カチオン触媒ならびに有機金属化合物触媒で重合することはよく知られているが、このとき生ずるポリマーは通常低分子量の非晶性物質である。一方、トリエチルアルミニウム (AlEt₃)/水¹⁾、ジエチル亜鉛 (ZnEt₂)/水²⁾ 系のような有機金属化合物を主体とする錯合体触媒では高分子量の結晶性ポリマーがえられる。

著者らは本研究の第6報⁴⁾その他で AlEt₃/遷移金属アセチルアセトナート系の錯合体触媒がプロピレンオキシド^{3,4)}、イソブチレンオキシドおよびその誘導体^{5,6)} を重合して、高分子量の結晶性重合体をあたえることを報告した。

本報では、さらに多くの遷移金属キレート化合物とトリエチルアルミニウムと反応を行ない、このようにしてえられる錯合体が、多くの1置換および2置換エポキシドの有効な重合触媒となることを見出したので報告する。なお、実験結果から推論される重合機構を考察し、もちいた錯合体の特徴を明らかにすることを試みた。

2 実 験 方 法

2.1 各種モノマー

各種のエポキシドを常法によって精製し、水素化カルシウムで脱水を完全にしたのち常圧または減圧精留して次に示す留分をとり重合にもちいた。

エチレンオキシド: bp 13~14°C, プロピレンオキシド: bp 35°C, エピクロロヒドリン: bp 118°C, イソブチレンオキシド: bp

52.2°C, 2-クロルメチルプロピレンオキシド: bp 122°C, スチレンオキシド※1: bp 84~85°C/15 mmHg, フェニルグリシジルエーテル: bp 109~110°C/5 mmHg。

2.2 遷移金属キレート化合物

表1 キレート化剤の略号

キレート化剤	略号
アセチルアセトン	acac
サリチルアルデヒド	sal
サリチルアルデヒドイミン	salim
サリチルアルドキシム	saldox
シクロヘキサジオンジオキシム	cdd
ジベンゾイルメタン	dbm
ジメチルグリオキシム	dmg
8-ヒドロキシキノリン	8-hoq
α-ベンジルジオキシム	α-bd

遷移金属キレート化

物の合成法はよく知

られているのでその合

成は常法によった。た

だ、その化合物名は冗

長なので便宜のため表

1に示す略号を用いる

ことにした。

2.3 触媒の調製

前報⁴⁾と同様に遷移金属キレート化合物に AlEt₃ を加え調製した。

2.4 重合および重合生成物の処理法

プロピレンオキシド、エチレンオキシド、スチレンオキシドの重合は前報⁴⁾の方法と同様に行ない、実験結果の項でのべるような分別操作を行なった。生成重合体がベンゼンに不溶な場合には、重合生成物を乳鉢中でメタノール・塩酸混液とともにすりつぶし、触媒を破壊した。この操作で触媒の除去が不完全であるときはメタノール・塩酸混液と還流し、白色の粉末として重合体をえた。メタノール可溶部分はロ液および洗液よりベンゼン抽出で分離した。

2.5 粘度測定

メタノールで不溶性ポリマーの溶液粘度を変形ウッペローデ型粘度計をもちいて測定し、それぞれ極限粘度を求めた。溶媒および測定温度は次の通りである。ポリプロピレンオキシド、ポリスチレンオキシドはベンゼン中、35°C, ポリエチレンオキシドは水中、35°C, ポリ2-クロルメチルプロピレンオキシドはモノクロルベンゼン中、25°C, ポリエピクロロヒドリンは100°C, ポリイソブチレンオキシド, ポリフェニルグリシジルエーテルは120°Cでそれぞれo-ジクロルベンゼン中で測定した。

3 実 験 結 果

※1 スチレンオキシドを提供された Farbenfabriken Bayer AG. (西独) に感謝する。

† 本報を「ポリエーテル樹脂に関する研究(第7報)」とする。

* 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) E. J. Vandenberg, *J. Polymer Sci.* 47, 486, 489 (1960).2) R. Sakata, T. Tsuruta, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* 40, 64 (1960).3) S. Kambara, M. Hatano, K. Sakaguchi, *J. Polymer Sci.* 51, S7 (1961).

4) 神原, 旗野, 坂口, 工化 66, 1126 (1963).

5) S. Kambara, A. Takahashi, *Makromol. Chem.* 58, 226 (1962).6) S. Kambara, A. Takahashi, *ibid.* 印刷中。

実験結果を表2～表7および図1～図4に示した。

表2においては AlEt_3 と種々の遷移金属キレート化合物の各組合せからなる錯合体触媒によってプロピレンオキシドを重合した結果を示した。触媒系が $\text{AlEt}_3/\text{VO}(\text{sal})_2$ および $[\text{Al}]/[\text{M}]$ (M は遷移金属キレート化合物) が大きい場合を除いて、メタノール可溶性ポリマーの収率は無視できる程度で、ポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は2～11である。触媒系として $\text{AlEt}_3/\text{Ni}(\text{dmg})_2$, $\text{AlEt}_3/\text{Co}(\text{dbm})_2$ をもちいたときの $[\text{Al}]/[\text{M}]$ と生成ポリマーの収率および $[\eta]$ との関係を図1, 図2にそれぞれ示した。生成ポリマーは非粘着性のゴム状物質で、X線回折によれば高結晶性であり赤外吸収スペクトルからも結晶性バンドが確認される。

表3では、本触媒系によってエピクロルヒドリンの重合を行なった結果を示す。X線回折によれば本触媒系によってえられたポリマーはきわめて結晶性にすぐれており、その主な回折面間隔

表2 種々触媒系によるプロピレンオキシドの重合^{a)}

触媒系	キレート化合物 ^{b)}	$[\text{Al}]/[\text{M}]^{\text{c)}$	ポリマー	
			収率 (%)	$[\eta]$
$\text{Co}(\text{sal})_2$	3	63.0	2.0	
$\text{Co}(\text{sal})_2$	2	28.5	6.6	
$\text{Co}(\text{dbm})_2$	2	23.0	8.1	
$\text{Co}(\text{salim})_2$	2	9.5	5.5	
$\text{Co}(\text{dmg})_3$	6	61.3	7.0	
$\text{Co}(\text{dmg})_3$	4	30.6	8.0	
$\text{Co}(\text{8-hoq})_2$	2	8.0	7.8	
$\text{Ni}(\text{dmg})_2$	3	23.4	10.0	
$\text{Ni}(\text{dmg})_2$	2	9.5	11.0	
$\text{Ni}(\text{cdd})_2$	3	14.7	7.0	
$\text{Ni}(\alpha\text{-bd})_2$	3	45.8	2.5	
$\text{Ni}(\alpha\text{-bd})_2$	2	33.1	1.9	
$\text{VO}(\text{sal})_2$	2	38.0(8.5) ^{d)}	0.8	
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	2	91.1	5.5	

a) モノマー：2 ml, *n*-ヘプタン：5 ml, 30°C, 72 時間重合, b) モノマーに対し 1 mol% 使用, 略号は表1参照, c) モル比, Mは遷移金属キレート化合物, d) メタノール可溶性ポリマーの収率

図2 プロピレンオキシドの重合における $[\text{AlEt}_3]/[\text{Co}(\text{dbm})_2]$ モル比の影響

$\text{Co}(\text{dbm})_2$: 1 mol%, 30°C, 72 hr
○: 重合率, △: 極限粘度 $[\eta]$

表3 エピクロルヒドリンの重合^{a)}

実験番号 ^{b)}	キレート化合物 ^{c)}	$[\text{Al}]/[\text{M}]^{\text{d)}$	温度 (°C)	ポリマー		融点 (°C)	$[\eta]^{\text{f)}$
				収率 (%) ^{e)}			
Ep 19	$\text{Ni}(\text{dmg})_2$	3	30	10.0	4.5	127~131	2.1
Ep 20	$\text{Ni}(\text{dmg})_2$	3	60	20.5	5.0	130~135	1.5
Ep 21	$\text{Ni}(\text{dmg})_2$	3	60	23.0	1.6	128~133	1.9
Ep 22	$\text{Ni}(\text{dmg})_2$	3	100	24.0	—	108~112	—

a) モノマー：5 ml, *n*-ヘプタン：15 ml, 48 時間重合, b) Ep 21, Ep 22 はトルエン 15 ml 中で重合, c) モノマーに対し 2 mol% 使用, d) モル比, e) I, II はそれぞれメタノール不溶性および可溶性ポリマーの収率, f) *o*-ジクロロベンゼン中, 100°C における $[\eta]$

(d) および強度はそれぞれ $d=4.51 \text{ \AA}$ (最強), $3.79 \text{ \AA}$ (強), $3.02 \text{ \AA}$ (強), $3.01 \text{ \AA}$ (弱), $2.84 \text{ \AA}$ (弱), $2.44 \text{ \AA}$ (弱), $2.18 \text{ \AA}$ (弱), $1.90 \text{ \AA}$ (弱) であり, 溶融試料は容易に薄膜または繊維を形成し, 延伸することによって配向させることができる。前報⁴⁾と同様に赤外吸収スペクトルによっても結晶性バンドが確認できたが, それは石田氏の報告⁷⁾とほぼ一致するものであった。

表4～表5に, イソブチレンオキシドおよび2-クロルメチルプロピレンオキシドの重合の結果を示したが, これら2置換体エポキシドは低温においてもきわめて容易に重合し, 生成ポリマーの物性は AlEt_3 /遷移金属アセチルアセトナート系触媒によるポリ

図1 プロピレンオキシドの重合における $[\text{AlEt}_3]/[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ モル比の影響

$\text{Ni}(\text{dmg})_2$: 1 mol%, 30°C, 72 hr
○: 重合率, △: 極限粘度 $[\eta]$

表4 イソブチレンオキシドの重合^{a)}

実験番号	キレート化合物 ^{b)}	$[\text{Al}]/[\text{M}]$	温度 (°C)	ポリマー		$[\eta]^{\text{d)}$
				収率 (%) ^{c)}		
I 62	$\text{Co}(\text{dbm})_2$	3	-78	11.7	6.3	—
I 69	$\text{Co}(\text{dmg})_3$	6	30	14.0	9.0	0.18
I 56	$\text{Co}(\text{sal})_2$	3	-78	31.1	6.6	0.12
I 66	$\text{Co}(\text{salim})_2$	3	-78	30.5	2.2	0.08
I 68	$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	5	-78	34.3	1.8	0.09
I 65	$\text{Ni}(\text{dmg})_2$	3	30	3.0	1.4	0.10

a) モノマー：5 ml, *n*-ヘプタン：15 ml, 48 時間重合, b) モノマーに対し 2 mol% 使用, c) I, II はそれぞれメタノール不溶性および可溶性ポリマーの収率, d) *o*-ジクロロベンゼン中, 120°C における $[\eta]$

表5 2-クロロプロピレンオキシドの重合^{a)}

実験番号 ^{b)}	重合条件		ポリマー			
	キレート化合物 ^{c)}	[Al]/[M]	収率(%) ^{d)}		[η]	
			I	II		
II 11	なし	[M]=0	66.2		ワックス状	
II 9	TiO(acac) ₂	4	33.5	2.5	—	
II 10	VO(acac) ₂	4	30.0	1.2	0.20	
II 23	Co(sal) ₂	3	24.0	27.0	0.10	
II 51	Co(dbm) ₂	3	trace	11.2	—	
II 52	MoO ₂ (acac)*	5	8.5	1.5	0.05	
II 91	Ni(dmg) ₂	3	8.5	35.6	0.10	

a) モノマー: 5 ml, *n*-ヘプタン: 15 ml, -78°C, 48 時間重合, b) II 11, II 9, II 10 は 72 時間重合, c) モノマーに対し 2 mol% 使用, * は 1 mol%, d) I, II はそれぞれメタノール不溶性および可溶性ポリマーの収率

図3 イソブチレンオキシドの重合における [AlEt₃]/[Co(acac)₃] モル比の影響Co(acac)₃: 2 mol%, -78°C, 72 hr

○: 全重合率, ●: メタノール不溶性ポリマーの収率, ●: メタノール可溶性ポリマーの収率, △: メタノール不溶性ポリマーの換算粘度 (η_{sp}/c) ($c=0.2$ g/100 ml, モノクロルベンゼン, 100°C)

マのそれとはほぼ一致するものであった^{b)}。

表6はエチレンオキシドおよびスチレンオキシドを重合した結果であるが、ポリエチレンオキシドの収率はほぼ定量的である。えられたメタノール不溶性のポリスチレンオキシドは [η] が示すようにきわめて高分子量のもので、このポリマーをさらにアセトンに再沈させることによってアセトン不溶部の結晶性ポリマーを分離することができる。また、ポリスチレンオキシドの赤外吸収スペクトルについてはこれまで報告されてないので図4にそれを示すが、エーテル結合 -C-O-C- に相当する 1000~1150 cm⁻¹ の領域を除けばポリスチレンのそれによく一致する。実際、このポリマーはポリスチレンに類似した物性をもっているが、それは単量体または重合体における両者の分子構造上の類似性からくるものであろう。

表7にはフェニルグリシジルエーテルを重合した結果を示した。重合温度が室温であるときはポリマーの収率が低い、100°C 付近ではきわめて高収率でえられ、モノマーおよび錯合体触媒を溶解またはよく分散させるようなトルエンを

表6 エチレンオキシドおよびスチレンオキシドの重合^{a)}

実験番号 ^{b)}	重合条件		ポリマー			
	キレート化合物 ^{c)}	[Al]/[M]	収率(%) ^{d)}		融点 (°C)	[η]
			I	II		
EO 1	Ni(dmg) ₂	3	約 100		71~72	3.0
SO 1	水	[M]=0	4.8	38.5	140~142	—
SO 2	Co(acac) ₃	4	31.5	10.6	—	0.9
SO 3	Co(acac) ₃	3	21.2	8.7	135~140	1.6
SO 7	Co(dbm) ₂	3	16.5	12.0	—	1.0
SO 9	Ni(dmg) ₂	3	8.0	29.7	120~132	2.8

a) モノマー: 5 ml, *n*-ヘプタン: 15 ml, 30°C, 48 時間重合, b) EO はエチレンオキシド, SO はスチレンオキシド, SO 1 では [AlEt₃]/[H₂O]=2, AlEt₃ は 3 mol% 使用, c) モノマーに対し 2 mol% 使用, d) I, II はそれぞれメタノール不溶性および可溶性ポリマーの収率

図4 ポリ(スチレンオキシド)の赤外吸収スペクトル

試料: 膜状 SO 9 (I)

重合媒体としてもちいたときはさらに収率を増すことができる。トルエン中では重合の初期には均一系であるがポリマーが生じてくるにつれて不均一になる。*n*-ヘプタン中では最初から不均一で重合温度が低いときは塊状重合と変りない。生成ポリマーは白色のかさ高い固体で、mp 190~210°C で、通常の有機溶剤に室温で不溶であるが、*o*-ジクロルベンゼン、ジメチルホルムアミドなどには 120~140°C の高温で可溶である。X線回折 (膜状試料) によれば結晶性にすぐれ、回折面間隔 (d) およびその強度はそれぞれ $d=6.33$ Å (弱), 5.44 Å (中), 4.67 Å (強), 4.53 Å (強), 4.31 Å (強), 4.19 Å (強), 3.90 Å (強), 3.60 Å (弱), 3.36 Å (中), 2.93 Å (最弱) であり、加熱圧延によって容易に強靱な乳白色の薄膜を形成する。メタノール不溶性ポリマー (結晶化処理行わず) の試料について行なった比容積~温度曲線によれば

表7 フェニルグリシジルエーテルの重合^{a)}

実験番号 ^{b)}	重合条件				ポリマー			
	キレート化合物 ^{c)}	[Al]/[M]	溶媒	温度 (°C)	収率(%) ^{d)}		融点 (°C)	[η]
					I	II		
PGE 7	水	[M]=0	<i>n</i> -ヘプタン	30	17.1	37.3	120~160	0.11
PGE 1	Ni(dmg) ₂	3	<i>n</i> -ヘプタン	30	12.0	7.0	205~208	2.60
PGE 4	Ni(dmg) ₂	3	<i>n</i> -ヘプタン	60	31.6	3.5	203~207	2.40
PGE 2	Ni(dmg) ₂	3	<i>n</i> -ヘプタン	100	85.6	5.6	196~200	2.0
PGE 5	Ni(dmg) ₂	3	<i>n</i> -ヘプタン	120	51.6	16.4	183~185	1.12
PGE 14	Ni(dmg) ₂	3	トルエン	60	40.0	—	192~200	2.90
PGE 18	Co(dbm) ₂	3	トルエン	100	100	0	194~203	1.70
PGE 20	MoO ₂ (acac) ₂	4	トルエン	80	94.5	—	193~203	1.90
PGE 19	Co(dmg) ₂	4	トルエン	100	86.0	8.8	192~198	1.22

a) モノマー: 5 ml, *n*-ヘプタンまたはトルエン: 15 ml, 48 時間重合, b) PGE 7 は [H₂O]/[AlEt₃]=0.6, [AlEt₃]=3 mol%, c) モノモノマーに対し 2 mol% 使用, d) I, II はそれぞれメタノール不溶性および可溶性ポリマーの収率

$T_g = 35 \sim 40^\circ\text{C}$, 結晶化度 30~40% であった。

4 考 察

4.1 錯合体触媒の効果

前報⁴⁾ で用いた遷移金属アセチルアセトナートも、本報で用いた $\text{Ni}(\text{dmg})_2$, $\text{Co}(\text{sal})_2$ など各種遷移金属キレート化合物はいずれも、これら単独ではエポキシドの重合触媒としては無効である。ところが、これら遷移金属キレート化合物とトリエチルアルミニウムとの反応生成物はエポキシドの開環重合触媒として飛躍的に有効であることがここに明らかとなった。

前報⁴⁾ で詳しく報告されているように、 $[\text{AlEt}_3]/[\text{キレート化合物}]$ のモル比が 2~3 においてもっともいちじるしい触媒効果があらわれていることは注目すべきことといえよう。

そして、この触媒効果はつぎのエポキシドではさらにいちじるしい。イソブチレンオキシド、2-クロルメチルプロピレンオキシドおよびスチレンオキシドの重合においても前述と同様な錯合体触媒の効果がみとめられる。

フェニルグリシジルエーテルは KOH ⁸⁾, AlEt_3 および $\text{Al}(\text{i-PrO})_3/\text{ZnCl}_2$ ⁹⁾, $\text{AlEt}_3/\text{水}$ ¹⁰⁾ の触媒でそれぞれ重合することが報告されているが、いずれの場合にも低分子量あるいは結晶性の劣るポリマーがえられるにすぎない。たとえば、水酸化カリウムでは 1800 程度の分子量をもつ重合体がえられ、 AlEt_3 触媒でえられる結晶性ポリマー (mp 190°C 以上) は $[\eta] = 0.465$ (o-ジクロルベンゼン中; 121°C) であり、その収率は 15% 以下である。 $\text{AlEt}_3/\text{水系}$ でも重合するが、表7に示したように生成重合体はいく分粘着性のある固くてもろい固体で、融点の低い低分子量物質である。この重合体のメタノール不溶部をアセトンまたはベンゼンで抽出して、これらの溶剤に不溶な結晶性重合体を分離することはできるが、大部分は非晶性の低分子量物質であった。しかしながら、表7で明らかなように $\text{AlEt}_3/\text{遷移金属キレート化合物系}$ の触媒では結晶性の高分子量重合体がきわめて高い収率で得られることから錯合体触媒の効果は明らかである。

4.2 錯合体触媒の構造と重合機構

前報⁴⁾ でものべたように、 AlEt_3 によるエポキシドの重合において、遷移金属キレート化合物の添加効果への推論はつぎのように要約できる。

(1) 過剰に存在する AlEt_3 による重合連鎖の移動を抑制し、生成する重合体の重合度を高める。

(2) 遷移金属キレート化合物と AlEt_3 とが反応すると、0

価の遷移金属を含む錯合体が生成し、この錯合体の開環重合触媒としての活性と錯合体の安定性が相互に関連がある。

本報でも、前報⁴⁾ と同様にいろいろのエポキシドの開環重合を各種遷移金属キレート化合物・ AlEt_3 系触媒で行なった場合のそれぞれについて上の推論があてはまることを再び確認した。

そこで、上の推論 (2) について再び詳しく考察をこころみてみる。

エポキシドの重合においては、その構造に金属・酸素結合を含む触媒が有効であるといわれているが^{1,2)}、ここに示した触媒系においてもその活性中心は前にものべたように⁴⁾ $-\text{Al}-\text{O}-$ の金属・酸素結合であると思われる。しかし、ここでもう一つの因子すなわち遷移金属の役割が考慮されねばならない。前報⁴⁾ で のべたように遷移金属キレート化合物は AlEt_3 と錯合体を形成することによって中心の遷移金属は 0 価、またはより低原子価に還元されるが、そのとき遷移金属の spd 混成軌道のうちいくつかの軌道が空席になる。この空いた軌道は、 $-\text{M}-\text{D}-\text{Al}-\text{O}-$ (ここで、M は遷移金属、D はドナー基を示す) 結合の結合軸に沿った電子の移動に一種の緩衝地帯を与え、重合生長反応に有利な電子の移動を容易にする^{※2)}。そこで、本報告に記したように従来重合しにくいと考えられてきたエポキシドの重合にもこの触媒系が有効であると考えられる。

遷移金属の役割は次の実験事実からも明らかである。たとえば、 $\text{AlEt}_3/\text{Al}(\text{acac})_3$ 系では通常黒褐色錯合体触媒は生成されず、この触媒系でプロピレンオキシドを重合したときは AlEt_3 単独触媒でえたときと同じような低分子量の非晶性ポリマーをあたえるにすぎない。

このような $-\text{M}-\text{D}-\text{Al}-\text{O}-$ 結合の形成を考えるならば、大きい置換基をもつエポキシドの活性点への接近は制御され、立体特異的な重合体を与えるのに好ましい重合反応が選択的におきやすいものと説明される。このようにして高結晶性、高分子量の重合体が遷移金属キレート化合物・ AlEt_3 系触媒によって合成されるものと考えられる。

最後に、トリエチルアルミニウムを提供して下さった三井化学工業目黒研究所に感謝申上げる。

8) 古川, 小田, 工化 55, 673 (1952).

9) A. Noshay, C. C. Price, *J. Polymer Sci.* 34, 165 (1959).

10) E. J. Vandenberg, 日本特許, 昭 35-15797.

※2 これは一種の共鳴安定化と考えることもできるであろう。