ジボランとの反応によるジェン重合体の水酸化†

(昭和 39 年 12 月 9 日 受理)

池田 弘治*・木 檜 章*・椎 名 教**・箕浦 有 二**

ポリイソブレンのテトラヒドロフラン溶液にジボランを作用させ、続いてアルカリ性で過酸化水素で酸化加水分解を行なって、水酸基を導入した。水酸化重合体の赤外吸収スペクトルは 3340 cm^{-1} 付近に会合性水酸基による吸収を強く示す。水酸化重合体は水酸化度の増加と共に粘着性ゴム状から熱可塑性固体に変わりアルコール類に可溶となる。水酸化度の最高値は 52% であった。二重結合へのジボランの付加反応は非常に早い、反応時間を長くすると副反応が生じ、生成物の水酸化度が減少した。水酸化重合体を常法によりエステル化およびホルミル化した。

1 緒 言

低分子のモノオレフィンやジオレフィンにジボランを作用させるハイドロボレーションについては、すでに Brown ら¹⁾により詳細に検討され、その反応が非常に容易に進行することが明らかにされている。

ブタジェンやイソブレンなどのジェン単量体を原料としたジェン系重合体は、分子内に多くの二重結合を含んでいる。著者らはジェン系重合体にジボランを反応させ、重合体のホウ素化合物を中間体として合成し、続いてアルカリ性で酸化加水分解して、重合体分子中に水酸基を導入することを試み、また生成物の物理的性質を調べ、さらにエステル化およびホルミル化を試みた。

2 実 験

2.1 試薬類

使用したジェン系重合体は、シス-1,4-ポリイソブレンとして Cariflex IR 305, トランス-1,4-ポリイソブレンとして Balata, およびシス-1,4-ポリブタジェンとして cis-4 である。また低分子ポリイソブレンとしてスクワレンを用いた。重合体はベンゼン溶液よりメタノール中に沈殿させて精製した。スクワレンは市販品を減圧蒸留して用いた。bp $203^{\circ}\text{C}/0.15\text{ mmHg}$ 。重合体の組成およびトルエン中 30°C での $[\eta]$ を示す。

Cariflex IR 305 : シス-1,4-(92%), トランス-1,4(3%), 3,4(5%), $[\eta]=5.4$

Balata : トランス-1,4 (95% 以上), $[\eta]=1.6$

cis-4 : シス-1,4 (92%), トランス-1,4 (3%), 1,2(5%), $[\eta]=2.5$

水素化ホウ素ナトリウムは Metal Hydride Inc. 製品をそのまま使用した。

三フッ化ホウ素エーテレートは市販品を窒素中で蒸留して用いた。bp 127°C 。

テトラヒドロフラン (THF) は金属ナトリウムで脱水し、使用

前に水素化リチウムアルミニウムを加えて窒素中で蒸留して用いた。bp $66.2\sim 66.5^{\circ}\text{C}$ 。

ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム) は市販品を水素化カルシウムで脱水し、窒素中で減圧蒸留して用いた。bp $62\sim 63^{\circ}\text{C}/15\text{ mmHg}$ 。

第二ブタノールは市販品を精留して使用した。bp 98.2°C , $n_D^{20}=1.3949$ 。

ジボラン溶液の調製は Brown ら²⁾の方法により、水素化ホウ素ナトリウムと三フッ化ホウ素エーテレートとをジグリム中で反応させ、発生するジボランガスを THF 中に導入し、吸収させて溶液とした。溶液の一部をとり水を加えて発生する水素の容積をガスビュレットで測定してジボラン濃度を決定した。

2.2 操 作

反応は次のように行なった。重合体の THF 溶液 (重合体濃度は $1\text{ g 重合体}/100\text{ ml THF}$ に調製した) に 0°C で窒素流通下において激しくかきまぜながらジボラン溶液を加え、所定温度で所定時間反応後、3N 水酸化ナトリウム水溶液と 30% 過酸化水素水を加え 40°C で 1 時間かきまぜた。反応混合物に少量のベンゼンを加え次に大量の水を加えて減圧下で溶媒を除いて生成物を析出させた。生成物は流水で充分洗浄後、 40°C で恒量になるまで真空乾燥した。生成物の THF 可溶分につき分析を行なった。

水酸化重合体は、ピリジン、無水酢酸混合物によりエステル化³⁾を、また、アルコール溶媒中でホルムアルデヒドと硫酸によりホルミル化⁴⁾を行なった。

2.3 分 析

2.3.1 粘度測定 水酸化重合体の極限粘度は、改良型ウッペローデ粘度計により THF 溶媒中 30°C で測定した。

2.3.2 赤外吸収スペクトル測定 赤外吸収スペクトルの測定は、日本分光工業製 MODEL DS-402G 分光器を用いて行なった。

水酸化重合体の赤外吸収スペクトルは、THF 溶液より岩塩板上にて作成した重合体の薄膜を用いて測定した。重合体のホウ素化合物の吸収スペクトルは、KBr 錠剤法により測定した。

水酸化重合体の水酸化度は、重合体の THF 溶液の赤外吸収スペクトル測定より次のようにして求めた。

濃度既知の水酸化重合体の THF 溶液 ($4\sim 10\text{ g 重合体}/1\text{ l THF}$)

2) George Zweifel, Kunihiko Nagase, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 183 (1962).

3) W. H. McDowell, W. O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 415 (1940).

4) 藤本, 大杉, 桜田, 高分子化学 7, 14 (1950)

† この論文を「不飽和高分子とジボランの反応(第1報)」とする。

* Hiroharu IKEDA, Akira KOGURE 日本合成ゴム株式会社四日市研究所：四日市市川尻町 100.

** Kyo SHIINA, Yuji MINOURA 大阪市立大学原子力調査研究室高分子化学教室：大阪市住吉区杉本町。

1) H. Zeiss, "Organometallic Chemistry" Reinhold, New York (1960) p. 150; H. C. Brown, *Tetrahedron* 12, 117 (1961); H. C. Brown, "Hydroboration" W. A. Benjamin. Inc., New York (1962).

図1 水酸化度検量線

標準試料：第2ブタノール

の濃度に調製)を試料セル(厚さ1mm)に入れ、他方同じ厚さの補償セルに THFのみを入れ、ダブルビーム式分光光度計を用いて $3800\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の吸収を測定した後、 $3800\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ の最大透過率をベースラインとして 3460 cm^{-1} 付近の極大吸収の吸光度を求め、後述の検量線(図1)と次式により水酸化度を算出した。

$$\text{水酸化度}(\%) = \frac{100}{B/68A - 0.256}$$

ただし、A：アルコールユニットのモル数 (mol/l)

B：試料濃度 (g/l)

3 実験結果と考察

3.1 反応条件

低分子のオレフィン(I)にジボランを作用させると次式のようにホウ素化合物(II)が生成する。この場合(II)のB-Hは立体効果のために付加しにくくなる⁵⁾。ホウ素化合物(II)を酸化加水分解すればアルコール(III)が得られる。

(R：アルキル基)

重合体の THF 溶液にジボランを加えると、通常は直ちにゲル化がおこる。これは重合体がホウ素原子により架橋され、重合体のホウ素化合物(上式の(II)に相当する)が生じるためである。このゲルは、通常酸化加水分解により消滅するが、これは上式(III)に相当するアルコールが生成するためである。

従って、ジエン系重合体より得られる水酸化物は、ハイドロボ

レーションの程度により次のように炭化水素主鎖中に未反応の二重結合と導入された水酸基をもっている。

シス-1,4-ポリイソプレンとトランス-1,4-ポリイソプレンについての反応結果をそれぞれ表1、表2に示す。

表1 シス-1,4-ポリイソプレンのハイドロボレーション

ハイドロボレーション：0℃，15分，ハイドロボレーション*：0℃，15分 +25℃，60分

重合体 (g)	B ₂ H ₆ (%当量)	収量 (g)	THF 可溶分 (%)	OH (%)	[η] _{30℃} ^{THF}	性質	見かけの融点 (℃)
0.536	20	0.601	96.2	14	0.94	粘着性	65
0.742	50	0.868	75.6	34	0.82	固体	110
0.509	100	0.637	97.5	52	0.64	白色固体	155
0.469	200	0.628	84.4	45	0.42	白色固体	
1.231*	10	1.223	60.7	9	0.28	粘着性	
1.280*	25	1.302	37.3	17	0.68	ゴム状	
1.245*	50	1.456	79.2	34	0.56	固体	
1.203*	75	1.401	56.8	37	0.37	固体	
1.170*	100	1.600	26.3	39	0.25	固体	

表2 トランス-1,4-ポリイソプレンのハイドロボレーション

ハイドロボレーション：0℃，15分 +25℃，60分

重合体 (g)	B ₂ H ₆ (%当量)	収量 (g)	THF 可溶分 (%)	OH (%)	[η] _{30℃} ^{THF}	性質
1.006	10	1.057	97.4	6	0.70	固体
1.002	25	1.063	98.0	14	0.47	ゴム状
0.984	50	1.124	67.8	25	0.44	固体
1.020	75	1.237	65.5	38	0.38	固体
1.072	84	1.180	80.9	38	—	固体

種々のジボラン量に対する重合体の水酸化度の値を図2に示す。重合体の二重結合4個に対してジボラン1molを用いた場合を100%当量としてジボラン量を表わした。また、水酸化度は原料重合体中の全二重結合に対する水酸化された二重結合の百分率で表わす。

ハイドロボレーションを0℃で15分、続いて25℃で60分行なった場合、ジボラン量の増加と共に重合体の水酸化度は増加するが、水酸化度が約35%以上になるとジボラン量を増加しても水酸化度は殆んど増加しなくなる結果がシス重合体およびトランス重合体について得られた。しかしこの反応を0℃で15分のみ行なった場合には、水酸化度は最高約52%であった(表1)。水酸化度が増加しなくなるのはホウ素原子により重合体が架橋さ

図2 ジボラン量の影響

○：シス-1,4-ポリイソプレン (0℃，15分，さらに25℃，60分)

□：トランス-1,4-ポリイソプレン (0℃，15分，さらに25℃，60分)

5) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 6428 (1959).

表3 反応温度と反応時間の影響

反応温度 (反応時間) (°C) (min)	重合体 (g)	B ₂ H ₆ 収量 (%当量)	B ₂ H ₆ 収量 (g)	THF 可溶分 (%)	OH (%)	[η] _{THF} 30°C
0 (15)	0.509	100	0.637	97.5	52	0.64
0 (30)	0.585	100	0.730	94.0	51	0.66
0 (60)	0.571	100	0.761	89.2	39	0.20
0(180)	0.578	100	0.759	49.8	42	0.32
0 (15) +25(60)	1.174	100	1.600	26.3	39	0.25
0 (15)+ 25(180)	0.586	100	0.688	56.3	44	0.31
0(15)+25(60) +40(60)	0.500	100	0.666	94.9	42	0.31
0(15)+25(60) +40(180)	0.543	100	0.682	67.3	39	0.30

れて重合体分子の凝集がおこり、重合体の分子運動が抑制されると同時にジボランの攻撃ができにくくなるためと考えられる。

シス-1,4-ポリイソプレンのハイドロボレーションの反応温度と反応時間との影響を表3に示す。

0°C で 15~30 分ハイドロボレーションした重合体の水酸化度は 51~52% であるが、反応時間が 60 分以上になると重合体の水酸化度は約 40% に減少し、同時に [η] も減少した。また THF 不溶分が増加した。0°C で 15 分反応後、さらに 25°C で 60 分あるいは 180 分反応を行なうか、または 0°C で 15 分後、25°C で 60 分、ついで 40°C で 60 分以上反応を行なった場合、いずれも重合体の水酸化度が約 40% に減少し、同時に [η] も減少した。また THF 不溶分が増加した。

これらの原因については後に検討を加えるが、ハイドロボレーションの反応時間が比較的短い場合に高水酸化度の重合体を得られることがわかる。

3.2 赤外吸収スペクトル

水酸化重合体の THF 溶液の赤外吸収スペクトルは 3460 cm⁻¹ 付近に鋭い吸収を示す。Bellamy⁶⁾ は、アルコール類はエーテル類と single bridge bond を形成して水酸基は鋭い吸収を示し、その吸光係数は本質的には一定で Beer の法則に従うことを示した。また、水素結合の測定においては操作条件を厳密に一定にする必要があり、特に温度と濃度の影響が大きい⁷⁾。Allison ら⁸⁾ は重合体の水酸基の定量を行なって、極性基の量と吸収との関係は、極性基のついている分子の残りの構造とは相対的な関係がないことを示した。本実験では第2ブタノールを標準試料に用いて、その THF 溶液の 3460 cm⁻¹ 付近の極大吸収を測定し、重合体の水酸化度定量用の検量線を作成した。図1が検量線で、濃度が 0.01 mol/l 以上では、濃度と吸光度とは直線関係にあり Beer の法則が成立した。水酸化重合体の構造は、アルコールユニット $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH} - \text{CH}_2 \right)$ と不飽和ユニット $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)$ よりなるので、検量線よりアルコールユニットのモル数を求め、前述の式よりアルコールユニットのモル % すなわち水酸化度を算出した。なお、赤外線吸収分析による不飽和ユニットの定量を試みたが、よい結果が得られなかった。

シスおよびトランスポリイソプレン水酸化物とスクワレン水酸化

図3 シス-1,4-ポリイソプレン水酸化物の赤外吸収スペクトル

—：水酸化物（水酸化度 52%），---：シス-1,4-ポリイソプレン

図4 トランス-1,4-ポリイソプレン水酸化物の赤外吸収スペクトル

—：水酸化物（水酸化度 51%），---：トランス-1,4-ポリイソプレン

図5 スクワレン水酸化物の赤外吸収スペクトル
水酸化物（水酸化度 46%），---：スクワレン

化物の薄膜の赤外吸収スペクトルをそれぞれ図3、図4、図5に示す。

シス重合体水酸化物の吸収スペクトルを原料重合体の吸収スペクトルと比較すると、水酸化重合体では 3340 cm⁻¹ 付近に会合性水酸基による幅広い吸収が強く現われ、1055 cm⁻¹ 付近にアルコール性 C-O によると推定される吸収が現われるほかに 1712 cm⁻¹ にカルボニル基による吸収がわずかに認められる。また、元の重合体の内部二重結合による吸収 (1665 cm⁻¹) が減少し、シス構造に基づく 835 cm⁻¹ の吸収が非常に弱くなっている。トランス重合体水酸化物やスクワレン水酸化物についても同様な吸収スペク

図6 内部二重結合 (1665 cm⁻¹) と側鎖二重結合 (1645 cm⁻¹) の吸収

A：シス-1,4-ポリイソプレン
B：水酸化物（水酸化度 17%）
C：水酸化物（水酸化度 37%）

6) L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules" Jone Wiley and Sons, Inc, New York (1958) p. 95.

7) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, "The Hydrogen bond" Freeman, San Francisco (1960) p. 67.

8) A. R. Allison, I. J. Stanley, J. Anal. Chem. 24, 630 (1952).

トル曲線が得られた。

水酸化度の異なるシス重合体水酸化物の吸収スペクトルの内部二重結合 (1665 cm^{-1}) と側鎖イソプロペニル二重結合 (1645 cm^{-1})⁹⁾ との吸収スペクトルを図6に示す。

図6より、ハイドロボレーションにより側鎖二重結合の吸収に比較して内部二重結合の吸収強度の減少が著しいことから、ジボランの付加は側鎖よりも内部の二重結合におこりやすいことがわかる。

シス重合体にハイドロボレーションを行なって得られる重合体のホウ素化合物を水-メタノール中で凝固して KBr 錠剤法により測定した吸収スペクトルを図7に示す。

図7 シス-1,4-ポリイソプレンのホウ素化合物
—: ホウ素化合物, ---: 水酸化物

アルキルホウ素化合物は、空気中では容易に酸化されて ROB (R: アルキル基) になるが¹⁾、図7の吸収スペクトルにも ROB に基づくと推定される強い吸収が 1340 cm^{-1} に認められ¹⁰⁾、この吸収は酸化加水分解後の重合体の吸収スペクトルでは消滅している。

前述したようにハイドロボレーションの反応時間が長くなると重合体の水酸化度、 $[\eta]$ 値、および THF 可溶分が減少する。また、これらの重合体の赤外吸収スペクトルではカルボニル基による吸収が少し強くなっている(図8)。これは反応中において、分子の切断や炭素炭素間の架橋等の副反応がおこっているためと推察される。

図8 カルボニル基の吸収

A: 0℃, 15 分, B: 0℃, 60 分, C: 0℃, 15 分, さらに 25℃, 60 分, D: 0℃, 15 分, さらに 25℃, 60 分, さらに 40℃, 180 分

Hansen¹¹⁾ や Welch¹²⁾ によれば、アルキルホウ素は酸素と反応して容易に過酸化物を生じ、さらに次のようにラジカルを生成する。

(R: アルキル基)

本実験は窒素流通下で行なったが、なお反応系中に存在すると推定される微量の酸素により、上式に従い重合体分子中にラジカルが生成し、これが種々の副反応の原因になっているものと考えられる。

3.3 水酸化重合体の性質

表1に示すようにシス-1,4-ポリイソプレン水酸化物は、水酸化度の低いものは粘着性ゴム状で、水酸化度が高くなるに従い粘着性がなくなりゴム状からさらに弾性のない熱可塑性の白色固体になる。

表2よりトランス-1,4-ポリイソプレンの低水酸化物は元の重合体と同様の固体であるが、水酸化度が高くなるに従いゴム状からさらに弾性のない熱可塑性の白色固体となる。

スクワレンの水酸化物は、水酸化度が高くなるに従い粘着性が強くなりさらに透明な半固体となる。

ポリブタジエンの場合は、THF 可溶分が殆んど得られなかったが、これは炭素炭素間架橋が非常におこりやすいためと考えられる。

シス-1,4-ポリイソプレン水酸化物の見かけの融点は図9に示すように水酸化度の増加と共に高くなる。これは

水酸化度の増加により水素結合の数が多くなるためである¹³⁾。

シス-1,4-ポリイソプレン水酸化物の種々の有機溶媒および水に対する溶解性を表4に示す。

高水酸化度の重合体は、同族であるアルコール類に可溶となりベンゼン、クロロホルム等に不溶である。また、水酸基と水素結合を形成する THF、ピリジン、ジメチ

図9 水酸化物の融点

表4 水酸化重合体の溶解性

重合体の水酸化度 (%)	14	34	52
THF	○	○	○
エーテル	△	×	×
メチルエチルケトン	△	△	×
メタノール	×	□, H	○
エタノール	×	□, H	○
n-ブタノール	H	○	○
エチレングリコール	×	×	△
ピリジン	○	○	○
ジメチルホルムアミド	○	○	○
ジメチルスルホキシド	×	○	○
クロロホルム	○	□	△
四塩化炭素	□	△	×
二硫化炭素	□	×	×
ベンゼン	○	△	△
水	×	×	×

○: 可溶, △: 膨潤, H: 加熱により可溶, ×: 不溶, □: 一部可溶

13) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond" Freeman, San Francisco (1960) p. 35.

9) J. L. Binder, *J. Polymer Sci. A* 1, 37 (1963).

10) L. J. Bellamy, W. Gerrard, M. F. Lappert, R. L. Williams, *J. Chem. Soc.* 1958, 2412 (1958).

11) R. L. Hansen, R. R. Hamann, *J. Phys. Chem.* 67, 2868 (1963).

12) F. J. Welch, *J. Polymer Sci.* 61, 243 (1962).

ルホルムアミド等に可溶である。

3・4 水酸化重合体のアセチル化およびホルミル化

シス-1,4-ポリイソプレン水酸化物をアセチル化した結果を表5に、また、生成物の薄膜の赤外吸収スペクトルを図10に示す。

図10より、1730, 1245, 1022 cm^{-1} にエステル結合に基づく強い吸収が認められ、原料の水酸化物の水酸基による吸収が非常に減少していることから、原料の水酸基の大部分がエステル化されたことがわかる。また、アセチル化物をケン化したものの赤外吸収スペクトルは、エステル基による吸収が完全に消滅しており、原料の水酸化物のスペクトルと同様であった。従って、アセチル化物の分子構造は次のようになるであろう。

アセチル化物は、アルコール類、THF、ピリジン等に可溶である。

表5 水酸化物のアセチル化

水酸化物 (g)	水酸化度 (%)	アセチル化物 (g)	ケン化価	性 質
0.323	51	0.324	329	淡黄色透明ゴム状

図10 アセチル化物の赤外吸収スペクトル

シス-1,4-ポリイソプレン水酸化物のアルコール溶液に、硫酸存在下でホルムアルデヒドを作用させると、不溶性の白色物質が析出した。このものは、殆ど有機溶媒に不溶であることから、ホルムアルデヒドにより水酸化物が分子間架橋されたと考えられる。

(昭和39年6月、第13回高分子年次大会で発表)

オレフィンの重合に対する有機金属錯化合物の触媒作用

(昭和39年11月5日受理)

但馬 義夫・柚口 貞夫*

TiCl_4 , VCl_4 , VOCl_3 にエステル、カルボン酸、アルデヒド、エーテル、酸塩化物、ケトン等を配位させて錯化合物を作り、錯化合物生成の確認、二、三の物性を測定すると同時に、これらの錯化合物とアルミニウムアルキルとの組合せによる触媒系で、オレフィンの重合、共重合を行ない、触媒活性を検討した。錯化合物生成は赤外吸収スペクトルから明らかにされ、かつ、その配位結合が比較的安定であることが確かめられた。錯化合物～アルミニウムアルキル触媒系によるオレフィンの重合では、エチレンに対しては Ziegler 触媒 ($\text{TiCl}_4 \sim \text{AlEt}_3$, AlEt_2Cl) と同程度の重合活性が認められたが、プロピレンに対しては重合活性は大きく低下し、同時に生成ポリマーの立体規則性も極めて低下した。

1 緒 言

Ziegler 触媒、すなわち遷移金属ハロゲン化物、オキシハロゲン化物-有機金属触媒系に代わるものとして、最近ハロゲン化物のかわりにリン酸塩¹⁾等による触媒系が見いだされ、エチレンに限り比較的大きな重合活性があることが明らかにされた。また Ziegler 触媒に第3成分として電子供与型のアミン、ジオキサン等を添加することにより、オレフィンの重合活性を高めたり、立体規則性を増大させたりする研究も多く見られる。しかし、これらの機構に関しては二、三の推察²⁾は見られるが、まだ十分解明されたとはいえない。この報告は、そうした電子供与体となる有機化合物を TiCl_4 , VCl_4 , VOCl_3 に配位させて錯体を作り、この錯化合物とアルミニウムアルキルとによる触媒系でのオレフィン

の重合を行なった結果を内容としている。この種の触媒系の重合反応中での作用機構を本質的に解明することは非常に困難であるが、錯化合物自体の配位結合が比較的安定であり、真空中で長時間加熱しても安定に存在していることが確認された。この錯化合物を一成分とした触媒系の重合活性はエチレンに対しては好ましい結果が得られたが、プロピレンに対しては重合活性が低く、生成ポリマーの立体規則性も悪く、Ziegler 触媒に第3成分を加えて行なわれた実験とは逆の結果が得られた。エチレン、プロピレン共重合に対しては、非晶性のコポリマーが得られたが、触媒活性は若干低下する。

2 実 験

2・1 錯化合物の合成

100 ml 容量の三つ口フラスコに窒素を通じながら、 TiCl_4 , VCl_4 , あるいは VOCl_3 5~10 g を溶媒 (クロロホルムまたは石油エーテル) で希釈して入れ、よくかきまぜながら氷~ NaCl (または氷~ CaCl_2) 浴で $-10 \sim -20^\circ\text{C}$ に保ち、滴下漏斗から遷移

* Yoshio TAJIMA. Sadao YUGUCHI 東洋レーヨン中央研究所：大津市園山町2丁目。

1) 福井，鍵谷，高分子討論会，1961年10月。

2) 児玉，新，工化 64, 1140 (1961)。