活性点生成反応前の濃度, K_a , K_i はそれぞれ塩化チタン (III) 表面上の特異点に対する, 活性化剤による活性化反応, 禁止剤による禁止反応の平衡定数を表わす。活性化剤 A を $AlEt_2Cl$, 禁止剤 I を $Al_2Et_3Cl_3$ として図 4 の結果を整理し, $1/\bar{r}$ と $[I]_0/[A]_0$ の関係を求め, (12) 式の適合性を検討した (図 5)。 $AlEt_2Cl$ 量および $Al_2Et_3Cl_3$ 量がかなり広範囲に変化しているにもかかわらず, よい直線性を示し, (12) 式が正しく成立することを示している。(10) 式にしたがって整理した第 1 報¹⁾ EASC 三元触媒の結果も併せて示したが, 本研究の結果とずれているのは, (10) 式が反応 (11) を無視しているためである。得られた直線の切片および勾配から K_i/K_a が求まるが, 第 1 報で求めた $K_i/K_a=0.68$ は, 上に述べたように反応 (11) を無視した見掛けの値であり, 真の値は本研究の結果から, $K_i/K_a=1.10$ と求められた。なお図 5 において (MEA·BE) コンプレックスを添加した触媒系が, 添加しない触媒と同一直線上にのことは, (MEA·BE) コンプレックスがほとんど影響していないことを示している。

3.3.2 $n-Bu_2O/Al_2Et_3Cl_3>1.0$ の領域の検討 この領域では, $n-Bu_2O/Al_2Et_3Cl_3=1.0$ で完結する反応 (9) により生成する DEA と, 過剰の BE との反応によって重合が規制される。そこで, 塩化チタン (III)-DEA-BE-(MEA·BE) 系の組成比を変化させた触媒を用いて, プロピレンの重合を行なった。得られた結果を $n-Bu_2O/AlEt_2Cl$ モル比で整理し, 第 1 報²⁾ の EASC 三元触媒の相当する $n-Bu_2O/Al_2Et_3Cl_3$ モル比での結果と比較した (図 6)。DEA 三元触媒による重合速度および立体特異性は, EASC 三元

触媒による結果と同じ傾向を示し, 極限粘度は値もよく一致した。さらに DEA 三元触媒に (MEA·BE) コンプレックスを加えた場合には, 重合速度, 立体特異性および極限粘度ともに, EASC 三元触媒による結果とかなりよい一致を示し, この領域では (MEA·BE) コンプレックスの影響が無視できないことを示した。

ところで, $n-Bu_2O/Al_2Et_3Cl_3=2.0$ あるいは $n-Bu_2O/AlEt_2Cl=1.0$ では, まだかなりの活性が残っているが, これはこの点においてはまだコンプレックス生成反応が完結せず, 遊離の DEA または TEA が残存しているためと推定される。そこで BE よりコンプレックス形成能が強いと考えられる PY およびジエチルアミンを第三成分とする, EASC 三元触媒および DEA 三元触媒によるプロピレンの重合を行なった (図 7)。予想どおり, いずれも第三成分/ $Al_2Et_3Cl_3=2.0$ および第三成分/ $AlEt_2Cl=1.0$ において活性がほとんど失われている。PY 系触媒の場合, コンプレックス形成反応がこの点においてほとんど完結していることは 3.2 で明らかであり, ジエチルアミンの場合も PY の場合と同じと考えられる。したがって図 6 と図 7 とから, BE 系触媒においては, 先に推定したように, この点においてはまだコンプレックス形成反応が完結していないために活性が残っていると解釈される。

終りに, 本研究を御指導いただいた京都大学工学部武上善信教授, ならびに本研究の発表を許可された徳山曹達株式会社取締役研究部長三好千八氏に深く感謝します。

オルトバナジン酸アルキル-塩化亜鉛系によるアルキレンオキシドの重合^{*1}

(昭和 40 年 9 月 14 日 受理)

関 口 自 然・栗 原 章^{*2}

オルトバナジン酸アルキル-塩化亜鉛系がアルキレンオキシドの重合に活性を有することを見出したので, 本研究では主としてプロピレンオキシドを用い重合を行ない考察をした。本触媒はオルトバナジン酸アルキル ($OV(OR)_3$) のみでは重合活性を有せず, 塩化亜鉛の共存により始めて重合活性を有する。 $OV(OR)_3$ のアルキル基として Et, iso-Pr, sec-Bu の 3 種類を調製したが, 重合活性は $i-Pr>Et>sec-Bu$ の順であった。OR 基の影響が強く働いているものと考えられる。 $OV(OPr^i)_3-ZnCl_2$ 系による重合を詳細にしらべたが, しらべた温度範囲 ($30\sim50^\circ C$) では, 温度が低い程, 重合度は大きい重合率は減少する。共存する塩化物として $AlCl_3$, $MgCl_2$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ の効果をしらべたが, $ZnCl_2$ が最も有効であることを認めた。 $OV(OPr^i)_3-ZnCl_2$ 系の IR スペクトルより錯体を生成しているものと推定される。エチレンオキシドの低重合体をつくり, IR スペクトルより末端基をしらべたところ, iso-Pr 基の存在を認めた。本重合は配位アニオン重合によって進むと考えられる。

1 緒 言

著者の 1 人は先に, アルキレンオキシド類の開環重合触媒として, Al, Ni, Fe のアルコキシドあるいはアルカリ金属のアルコキシドを用いプロピレンオキシドの重合を行ない, 結果を報告した^{1,2)}。アルキレンオキシドの開環重合については, 立体規則性重合の機構解明と活性触媒の探索に関心が向けられている。著者

らは最近オルトバナジン酸イソプロピル-塩化亜鉛系がプロピレンオキシドの開環重合触媒であることを見出し, 結果の一部については既に報告した³⁾。今回は種々のオルトバナジン酸アルキルを調製し, アルキレンオキシドの重合を試みたので, その結果も併せ報告する。

2 実 験

2.1 モノマー

プロピレンオキシド (以下 PO と略) は旭電化工業 (株) 製のものを粒状水酸化カリウムで処理したのち, N_2 下で蒸留し, た

*1 本報を「環状エーテル化合物の開環重合に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 Shizen SEKIGUCHI, Akira KURIHARA 群馬大学工学部: 桐生市天神町。

1) 石井, 関口, 工化, 62, 1051 (1957)。

2) 石井, 関口, 服部, 工化, 64, 1497 (1961)。

3) 関口, 栗原, 松井, 工化, 68, 1163 (1965)。

だちに使用した。沸点は 34°C であった。エチレンオキシド（以下 EO と略）はポンペ入りの市販品を寒剤で冷却して捕集し、これに粒状水酸化カリウムを入れて 2 昼夜放置し、のち蒸留しただちに使用した。

2・2 ハロゲン化物

すべて市販最純品をそのまま使用した。

2・3 オルトバナジン酸アルキルの調製

オルトバナジン酸アルキルの調製は Cartan ら⁴⁾、Funk ら⁵⁾、Prandtl ら⁶⁾ の文献を参照しつつ行なったが、主として Cartan らの方法を用いた。この方法は次式よりわかるとおり、メタバナジン酸アンモニウムと過剰のアルコールを用い、生ずる水を共沸混合物として系外に取り去るにより合成する。

OR 基として OPrⁱ, OEt, OBu^s をえらんだ。表 1 にそれぞれの収率と沸点を示す。

表 1 調 製 結 果

OR の種類	収率 (%) ^{a)}	沸点 (°C/mmHg)
OPr ⁱ	17.5	75/2
OEt	17.4	96~97/16
OBu ^s	16.3	128/3

a) 収率はメタバナジン酸アンモニウムを基準にして算出したものである。

2・4 重合方法

PO の場合は前報²⁾に準じて行なった。EO の場合は真空系を用いてアンブル封じを行なった。いずれの場合も 70±1°C で塊状静置重合を行なった。

2・5 ポリマーの単離および精製

プロピレンオキシドの場合 所定重合時間後、アンブルを開封し、内容物をベンゼンに溶解し水ないし希塩酸でよく洗浄する。後者の場合には最後に中性になるまでよく洗浄する。のちベンゼン層を減圧下で 50°C に加温しつつ気化させて残分をうる。これをアセトン 40 ml に溶解せしめ、-18°C に 1 昼夜放置してから不溶性部分 (I とする) を遠心分離した。可溶性部分 (II とする) はアセトンを減圧下に除去してえた。

エチレンオキシドの場合 所定重合時間後、アンブルを開封し内容物を少量のメタノールを含むベンゼンに溶解したのち、不溶性の触媒残分を遠心分離して除き、多量の石油エーテル中に投入してポリマーを沈殿させた。この操作を 5 回くりかえしポリマーを精製した。

2・6 ポリマーの粘度測定

ポリプロピレンオキシドの場合は 25°C、ベンゼン中で、ポリエチレンオキシドの場合は 30°C、水中で、オストワルド粘度計を用いて溶液粘度を測定し、外挿法によって極限粘度を求めた。 η_{sp}/c を求めるときはすべて $c=0.5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ とした。

3 実験結果および考察

3・1 オルトバナジン酸アルキルのアルコキシ基の相違による影響

オルトバナジン酸アルキルのアルコキシ基の差異が、触媒活性

と結晶性ポリマーの収率にどのような影響を与えるかを PO の重合についてしらべた。その結果を表 2 に示す。OV(OPrⁱ)₃-ZnCl₂ 系による PO の重合で、OV(OPrⁱ)₃ のみでは重合活性がないことは前報ですでに報告した。表 2 の示す結果によれば他のエステルの場合も同様の結果を示している。ZnCl₂ 単独の場合でも重合活性を示すが、エステルの共存により重合活性は増大する。二成分系によって得られるポリマーの収率および粘度は、ZnCl₂ 単独の場合よりも増大する。前報³⁾で、OV(OPrⁱ)₃-ZnCl₂ 系による PO の重合でエステルとハライドの割合を変化させると（全触媒は一定）、ポリマーの重合率および粘度が著しく変化することを報告した。これらの結果は、エステルとハライドより錯体が生成され、このものが、大きな重合活性を有するものと考えられる。OR 基の相違により全重合率に変化がみられるが、OV(OPrⁱ)₃-ZnCl₂ 系が最も大きい。本触媒では OR 基の相違により ZnCl₂ との錯体生成の容易さが変化すると考えられる。この難易におよぼす因子として

1) OR 基の電子供給性

2) OR 基の立体障害

があげられる。表 2 の結果は後に述べる結果 3・5 から考察すると 1) の因子がより大きく効いていることを示す。表 2 の結果より以後の実験はすべて OV(OPrⁱ)₃ を用いて行なった。

表 2 OV(OR)₃ のアルコキシ基の影響

モノマー: 5 g, 全触媒量: 2 mol % (OV(OPrⁱ)₃: ZnCl₂=1: 4)
重合温度: 70±1°C, 重合時間: 5 日間

触 媒 系	重 合 率 (%)			粘 度	
	I	II	I + II	I ([η])	II (η_{sp}/c)
OV(OEt) ₃ OV(OPr ⁱ) ₃ OV(OBu ^s) ₃	重合せず				
OV(OPr ⁱ) ₃ -ZnCl ₂	14.3	77.1	91.4	0.68	0.088
OV(OBu ^s) ₃ -ZnCl ₂	7.5	73.0	80.5	0.47	0.10
OV(OEt) ₃ -ZnCl ₂	5.0	75.5	80.5	0.40	0.09
ZnCl ₂	5.0	25.0	30.0	0.11	0.08

3・2 オルトバナジン酸イソプロピル-塩化亜鉛系による重合 (経時変化)

次に、時間による重合率および粘度の変化をしらべた。その結果を表 3 に示す。ポリマー I、II の重合率および粘度は時間の経過とともに増加する傾向にある。

表 3 重 合 結 果

モノマー: 5 g, 全触媒量: 2 mol % (OV(OPrⁱ)₃: ZnCl₂=1: 1),
重合温度: 70±1°C

触 媒	重合時間 (day)	重 合 率 (%)			粘 度	
		I	II	I + II	I ([η])	II (η_{sp}/c)
OV(OPr ⁱ) ₃	5	重合せず				
OV(OPr ⁱ) ₃	2	8.9	64.5	73.4	0.43	0.088
	3	8.9	80.8	89.7	0.47	0.084
-ZnCl ₂	5	14.9	73.0	87.9	0.68	0.088

3・3 オルトバナジン酸イソプロピル-塩化亜鉛系による重合温度の影響

重合温度の、生成ポリマーの重合率ならびに粘度におよぼす影響を表 4 に示す。低温における重合では、重合率は下がるが結晶性ポリマーの粘度は上昇している。重合温度 50°C 付近より収率は急に増加しており、温度の影響は著しい。温度上昇により停止反応がかなり起こるものと予想される。

4) F. Cartan, C. N. Caughlan, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1756 (1960).

5) H. Funk, W. Weiss, M. Zeising, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **296**, 36 (1958).

6) W. Prandtl, L. Hess, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **82**, 103 (1913).

表 4 重合温度の影響

モノマー: 5g, 全触媒量: 2mol%, $(OV(OPr^i)_3 : ZnCl_2 = 1 : 1)$
 重合温度: $70 \pm 1^\circ C$, 重合時間: 5 日間

重合温度 ($^\circ C$)	重 合 率 (%)			粘 度	
	I	II	I + II	I ($[\eta]$)	II (η_{sp}/c)
30	0.3	6.0	6.3	1.07	0.07
50	11.8	79.0	90.8	0.50	0.09
70	14.9	73.0	87.9	0.68	0.08

3.4 各種塩化物の影響 ($OV(OPr^i)_3$ - $ZnCl_2$ 系による重合)

$ZnCl_2$ との錯体が重合活性が大きいことを認めたので, 各種塩化物の共存による重合を試みた。その結果を表 5 に示す。 $ZnCl_2$ 以外の塩化物ではポリマー (I) の生成は少なかった。 $ZnCl_2$ が共触媒としてすぐれていることは前報²⁾ ならびに宮川⁷⁾ の結果と一致している。

表 5 各種塩化物の影響

モノマー: 5g, 全触媒量: 2mol% ($OV(OPr^i)_3$: 塩化物=1:1),
 重合温度: $70 \pm 1^\circ C$, 重合時間: 5 日間

塩化物	重 合 率 (%)			粘 度	
	I	II	I + II	I ($[\eta]$)	II (η_{sp}/c)
$AlCl_3$	2.2	29.3	31.5	0.77	0.14
$MgCl_2$	3.1	42.8	45.9	0.45	0.09
$SnCl_2$	1.3	24.6	25.9	1.10	0.12
$SnCl_4$	0.9	42.4	43.3	0.47	0.06
$ZnCl_2$	14.9	73.0	87.9	0.68	0.08

3.5 オルトバナジン酸イソプロピルと塩化亜鉛とから成る錯体の構造

以上の結果よりオルトバナジン酸イソプロピルと $ZnCl_2$ とから錯体を生じ, これが重合活性を有することがほぼ明らかとなったので, IR スペクトルをとり, その構造について推察した。スペクトル図を図 1 に示す。図 1 で, 上段は $OV(OPr^i)_3$ のみを岩

図 1 触媒系の IR スペクトル

(a): $OV(OPr^i)_3$ (b): $ZnCl_2 : OV(OPr^i)_3 = 1 : 4$, 5 日間, $70 \pm 1^\circ C$

塩板にぬりつけて, 測定したものである。下段は $OV(OPr^i)_3$ と $ZnCl_2$ のモル比を 4 とし, $70 \pm 1^\circ C$ で 5 日間熟成したものを測定したものである。これらの試料を作成する場合はすべてドライボックス中で操作を行なった。吸収の位置は両図でほとんど変わらないが, 矢印で示した吸収は $OV(OPr^i)_3$ 単独では 970 cm^{-1} に, 2 成分系の場合には 950 cm^{-1} に移動している。 970 cm^{-1} の吸収は V-O-C 結合に起因する吸収と考えられるので^{*3}, 錯体の構造として, 図 A のようなものを推定できる。吸収帯のシフトは,

7) 山下, 宮川, 工化, 66, 1116 (1963)。

$OV(OEt)_3$ - $ZnCl_2$ 系, $OV(OBu^s)_3$ - $ZnCl_2$ 系にもみられ, それぞれ 13 cm^{-1} および 14 cm^{-1} (ほとんど変わらない) だけ低波数側に移動している。

図 A は 1:1 錯体を示しているが, バナジウムの配位数は 6 まで可能であるので正八面体構造をとる

図 B の立体配置も可能である。この場合, $V \rightarrow O$ 結合との間に $ZnCl_2$ が配位する構造も考えられる。したがって図 D のような 1:2 錯体の生成も可能である。一方, Cartan ら⁴⁾ は電気モーメントの測定 (ベンゼン中, $25^\circ C$) から図 C の構造 ($V \rightarrow O$ 結合と 3 個の V-O 結合はメタン型になっている) をとることを報告している。図 C の構造をとるとすると, $V \rightarrow O$ の酸素原子は

V-O-R (図では, R 中の炭素原子のみを示してある) の R によって囲まれることになり, 立体障害より $ZnCl_2$ との配位は V-O-R 結合において起こりうると考えられる。このことは IR スペクトルの結果とも一致している。図 C のような立体配置の $OV(OR)_3$ に $ZnCl_2$ が配位した 1:1 錯体 (平面的に記すと図 A) が重合に重要な役割を果たすのであろう。このような触媒が PO の配位に立体規制をあたえることは, 予想されるところである。Cartan らは, 電気モーメントの値として $OV(OPr^i)_3$ 1.23, $OV(OBu^s)_3$ 1.10, $OV(OEt)_3$ 1.18 を得ている。この値は $V \rightarrow O$ のモーメントと V-O-C のモーメント (図 C では点線の矢印で示してある) の合成モーメントの和と考えられる (両モーメントの向きは互いに逆向きになっている)。 $OV(OPr^i)_3$ が最大であることは V-O-C の合成モーメントが小さいことを示す。3 個の V-O ($V \rightarrow O$ ではない) 結合の結合角 (α) (図 C) が拡ると, $V \rightarrow O$ 結合の軸上 (O から V へ方向に延長した軸) に投影した V-O-C の合成モーメントの成分は小さくなるからである。したがって $ZnCl_2$ との錯体生成は, 立体障害よりみて $OV(OPr^i)_3$ が最も容易であることがわかる。 $OV(OPr^i)_3$ - $ZnCl_2$ 系の重合活性が最もよいことは, このことと密接な関係があろう。しかし (B) あるいは (D) のような錯体生成の可能性も考えられる。すなわち, 前報³⁾ で, $ZnCl_2$ と $OV(OPr^i)_3$ のモル比を変え, 生成するポリプロピレンオキシドの重合率および粘度の変化をしらべた。 $ZnCl_2 : OV(OPr^i)_3 = 9 : 1$ ないし $7 : 3$ の付近に収量の最大があるが, 粘度は小さい (とくに結晶性ポリマーの粘度は小さい)。これは, 重合に有効な 1:1 錯体の他に, 1:2 錯体 (図 B または図 D) および $ZnCl_2$ も

*3 次の化合物 $OV(OPr^i)_3$, $OV(OPr^i)_2(OSiMe_3)$, $OV(OPr^i) \cdot (OSiMe_3)_2$ のスペクトルにはいずれも 970 cm^{-1} の吸収がみられるが, $OV(OSiMe_3)_3$ のスペクトルにはみられないことから, この吸収は V-O-C 結合に起因するものと考えられる。これらの化合物による重合は後報の予定。

触媒として働き、全体としての触媒濃度は大きいため、粘度が小さく収量は増加したものと考えられる。また上記の比が 1:9 では逆に収量は小さく粘度は大きくなっている。これは重合に有効な 1:1 錯体の濃度は小さく、過剰の $\text{OV}(\text{OPr}^i)_3$ は重合に不活性なためとみられる。

3・6 オルトバナジン酸イソプロピル-塩化亜鉛系によるエチレンオキシドの重合

末端基の構造をしらべるため、EO について、同じ触媒系による重合を試みた。重合条件は、モノマー 5g, 全触媒量 2 mol% ($\text{OV}(\text{OPr}^i)_3 : \text{ZnCl}_2 = 1 : 1$), 重合温度 $70^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 重合時間 2

(錯体の構造については 3・5 に述べたが、ここでは便宜上、上のように記しておく)

図 2 には示していないが、 3500 cm^{-1} 付近に OH 基の吸収が強く現われていることから、反応系中にある微量の水による開始反応も起こっているよう。

図 2 ポリエチレンオキシドの IR スペクトル

日間であった(塊状静置重合)。得られたポリマーの粘度は 30°C , 水中で $[\eta] = 0.13$ であった。このポリマーの IR スペクトルを図 2 に示す。矢印で示してある 1391 cm^{-1} の吸収は弱い、 1365 cm^{-1} の吸収は明らかに現われている。この吸収はイソプロピル基に起因するものと考えられる。また 1635 cm^{-1} にアリル型の不飽和結合(ここでは $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ の形をしているものと考えられる)の吸収がみとめられる。また表 2 で得られたポリマーは、結晶部分、非結晶部分ともすべて Beilstein 試験の結果、塩素を含んでいることがわかった。したがってポリマー末端には、塩素およびイソプロピル基が存在している。このことは Price らのいうように、 ZnCl_2 による重合も起こっていることを示す⁸⁾。ゆえに開始反応として、次のような錯体、塩化亜鉛への配位を考えることができる。

PO 分子が次々と金属-酸素結合の間に入ってゆくのが生長反応とみられる。停止は次式のような自己停止反応と、系中の微量の水による停止反応によって起こるのである。

(1965 年 4 月 2 日, 第 18 回日本化学会年次大会講演)

本研究を行なうにあたり、種々なる実験上の便宜を計って頂いた本学工学部松井弘次教授に深謝いたします。触媒の構造に関し御教示頂いた名古屋大学工学部石井義郎教授に深謝いたします。またプロピレンオキシドを提供して頂きました旭電化工業株式会社に厚く御礼申し上げます。

8) P. E. Ebert, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, 46, 455(1960).