ジメチルケテンのアニオン共重合

(昭和40年6月3日受理)

山下 雄也・布本 貞明・三浦 定美*

ジメチルケテンとアセトンとの交互共重合で、高融点脂肪族ポリエステルを合成する条件を検討した結果、トルエン、エーテルなどの溶媒中ブチリチウム、グリニャール試薬などの触媒系が適当であった。ナトリウム、カリウム化合物系触媒や、ジメチルホルムアミドなどの極性溶媒は、ジメチルケテン単独重合体を生成しやすい、三元共重合の結果からカルボニル化合物の共重合性がベンズアルデヒド>アセトン>ギ酸メチル>ジメチルケテンの順序にしたがうことがわかった。エチレンオキドンは交互共重合せず、イソシヤナートはランダム共重合することを認めた。これらの結果から、ジメチルケテンとカルボニル化合物との交互共重合は対カチオンにカルボニル基が配位したキレート中間体を通して起こることを推定した。

1 緒 言

ジメチルケテンとアルデヒド、ケトン、ギ酸エステルとのアニオン共重合は Natta ら^{1,2)}により研究され、規則正しい交互共重合により高融点ポリエステルを生成することが報告されて注目をひいている。

Natta ら¹⁾はこのような交互共重合が起こる理由として、2 分子配位によるキレート中間体を通る機構を考えて説明している。

ジメチルケテンの単独アニオン重合では主としてポリエステルを生成するが、極性溶媒中ではポリアセタールが、配位性アニオン触媒ではポリケトンが生成しやすい³⁾。著者らは先にこの多様性がポリジメチルケテンアニオンの ambident 性に基くことを明らかにした⁴⁾が交互共重合と単独重合での多様性との関連を明らかにするため本研究を行った。

2 実 験

2.1 単量体および触媒、溶媒

ジメチルケテンの合成はイソらく酸の熱分解法⁵⁾を検討したが、小規模の合成には適当でないことがわかったので、前報⁴⁾と同様に、ダイマーの熱分解法によった。ジメチルケテン固体ダイマー(tetramethyl-1,3-cyclobutanedione)はエーテルから再結晶して mp 114.5°C の白色結晶を用いる。ダイマーをケテンランプに入れ、120°C の油浴中で窒素気流下加熱昇華し、赤熱したニクロム線上で熱分解し、発生した気体をドライアイストラップに捕集する。ニクロム線の表面温度が高すぎると生成物の純度は著しく低下するので、なるべく低温で熱分解し、トラップに捕集した

ジメチルケテンを真空系で再蒸留して精製する。収率 60%, bp 34°C, 青緑色の特異臭ある液体。

モノマーおよび溶媒は市販品を常法により脱水精製して用いた。触媒はいずれも文献記載の方法により合成して用いた。

2.2 重 合

ジメチルケテンは空気中の水分により分解し、酸素とは爆発性の過酸化物を作るので、-78°C に冷却した目盛つき硬質試験管に溶媒、モノマーを加えた後真空系でジメチルケテンの蒸留仕込みを行ない、窒素気流下触媒溶液を加えて封管し、振とう後、静置重合を行なった(単量体 2 ml, 溶媒 5 ml)、一定時間後メタノールを加えて重合を停止すると共に過剰の単量体を分解し、メタノール不溶の白色粉末状重合体を得る。

3.3 重合体の分析

重合体の融点は微量融点測定装置による顕微鏡下の観察値である。粘度はクロロホルム溶液 0.5~1.0 g/100 ml で、30°C の還元粘度で示す。赤外吸収スペクトルは、クロロホルム溶液または KBr 錠剤法により、X 線回折図は粉末法により測定した。

ジメチルケテンとフェニルイソシヤナートとの共重合体の化学分析はつぎの方法を用いた。臭素付加は共重合体クロロホルム溶液に過剰の臭素クロロホルム溶液を加えて暗所に 30 分放置後、チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。臭素付加量はジメチルケテン 1 mol 当り 0.6~0.7 mol に相当した。アルカリ性エタノリシスは共重合体テトラヒドロフラン溶液にナトリウムエトキシドのエタノール溶液を加えて 20 時間還流し、溶媒を留去後エーテル、エタノールで抽出する。

エーテル不溶、エタノール可溶分 mp 240°C 結晶、IR スペクトルよりジフェニル尿素と決定。

エーテル、エタノール可溶分、氷点法分子量 252, IR スペクトルよりアミドエステル ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ または $(\text{CH}_3)_2\text{CHCONC}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$) と考えられるが、確認はできなかった。

LiAlH_4 還元はテトラヒドロフラン溶液で 20 時間還元後硫酸で中和し、エーテル抽出によりエーテル難溶物としてジフェニル尿素を確認し、エーテル可溶分としてガスクロマトグラフ、IR スペクトルによりアミドアルコール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ または、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCONC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) と考えられる成分を含む数種の化合物を得た。

3 実 験 結 果

3.1 ジメチルケテンとカルボニル化合物との共重合性

ジメチルケテンとアセトンとの共重合を種々の触媒、溶媒系で

*1 Yuya YAMASHITA, Sadaaki NUNOMOTO, Sadayoshi MIURA 名古屋大学工学部 合成化学科：名古屋市中種区不老町。

- 1) G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5511(1960); *J. Polymer Sci.*, 58, 1201(1962).
- 2) R. G. J. Miller, E. Nield, *Chem. & Ind.* 181 (1962).
- 3) G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia, *Makromol. Chem.* 44-46, 537 (1961); 51, 148 (1962); 67, 10 (1963); R. H. Hasek, *J. Org. Chem.*, 27, 60 (1962).
- 4) 山下, 布本, 工化, 66, 467 (1963); *Makromol. Chem.*, 58, 244 (1962); 山下, 三浦, 中村, *Makromol. Chem.*, 68, 31 (1963).
- 5) M. Mugno, M. Bornengo, *Chimica l' Industria*, 45, 1216 (1963).

表 1 ジメチルケテンとアセトンとの共重合 [I]

ジメチルケテン:アセトン=1:1 mol, -78°C, 18 hr

実験番号	触媒	触媒量 (mol%)	溶媒	重合率 (%)	粘度 η_{sp}/c	融点 (°C)
C-66	<i>n</i> -BuLi	1	トルエン	60	—	158~162
C-67	"	"	<i>n</i> -ヘキサン	60	—	160~170
C-68	"	"	ジメトキシエタン	70	—	155~162
C-69	"	"	エーテル	90	—	164~168
C-77	"	"	テトラヒドロフラン	45	—	152~160
C-87	"	"	塩化エチレン	30	—	—
117	"	"	アセトン	—	—	105~110
137	<i>n</i> -BuLi-ZnEt ₂	2	トルエン	50	0.13	176~179
101	EtMgBr	"	"	30	0.29	180~183

表 2 ジメチルケテンとアセトンとの共重合 [II]

ジメチルケテン:アセトン=1:1 mol, -78°C, 18 hr

実験番号	触媒	触媒量 (mol%)	溶媒	重合率 (%)	重合体型式	
					共重合体	単体重合体
C-85	<i>n</i> -BuLi	1	アセトニトル	20	○	○ PE
C-83	"	"	ジメチルホルムアミド	"	○	○ PE+PA
C-84	"	"	ジメチルアセトアミド	"	×	◎ PA
130	Na-C ₁₀ H ₈	2	ジメチルホルムアミド またはトルエン	"	×	◎ PA+PE (トルエン中)
131	NaCN	"	ジメチルホルムアミド	"	×	◎ PA
127	ϕ_2 CO-K ₂	"	ジメチルホルムアミド またはトルエン	"	×	◎ PA

PE: ポリエステル, PA: ポリアセタール

行ない, 交互共重合体を生成する最適条件を検討した結果を, 表 1, 2 に示す。

共重合体の性状は Natta¹⁾, Miller²⁾ の場合と類似しているが, 収率, 粘度, 融点はジメチルケテンの純度の影響が大きく, 再現性が小さい。

表 2 から極性の大きい溶媒中で共重合し難く, ジメチルケテン単体重合体特にポリアセタールを生成しやすいことがわかる。また極性の小さい溶媒中でも Na, K 系の触媒では交互共重合が起こらない。共重合に適切な条件は表 1 のように, *n*BuLi, *n*BuLi-ZnEt₂, EtMgBr 系の触媒と極性の小さい溶媒を用いた場合である。この場合, 交互重合体を生成していることが元素分析, X 線回折, IR スペクトルから確かめられた (図 1, 2 および

図 1 ジメチルケテンとカルボニル化合物共重合体の X 線図

(A) — アセトン — シクロヘキサノン
— イソブチルアルデヒド
(B) — フェニルイソシアナート
— アセトフェノン

前報⁴⁾ 図 1, 2 参照)。なお Et₃Al と LiAlH₄, LiH, BuLi との組合せ触媒での重合は成功しなかった。Natta らはジメチルケテンとベンズアルデヒドの共重合は C₁₀H₈-Na, C₂H₅ONa でも起こると報告している¹⁾。

交互共重合の起こりやすい条件下で種々のカルボニル化合物との共重合を行ない, 表 3 に示した。アルデヒド, ケトン, 酢酸エステルとはよく共重合する。交互共重合体であることは元素分析

図 2 ジメチルケテンとアセトン共重合体 IR 図

— 交互共重合体 — 単体重合体 (PE) — C-30

図 3 ジメチルケテン-ギ酸メチル共重合体 IR 図

— 交互共重合体 — C-82

表 3 ジメチルケテンとカルボニル化合物との共重合

ジメチルケテン:カルボニル化合物=1:1 mol

触媒量 1 mol%, トルエン中 -78°C, 20~40 hr (a印は -45°C)

実験番号	モノマー	触媒	重合率 (%)	粘度 η_{sp}/c	融点 (°C)
147	CH ₃ COC ₂ H ₅	BuLi-ZnEt ₂	17	—	—
149	C ₆ H ₅ COCH ₃	"	17	0.08	176~179
102 ^a	C ₆ H ₁₀ O	EtMgBr	10	0.10	>300
120	"	BuLi	16	0.06	85~105
141	CH ₃ CHO	BuLi-ZnEt ₂	30	—	132~140
103 ^a	(CH ₃) ₂ CHCHO	EtMgBr	13	0.15	255~265
C-26	HCO ₂ CH ₃	BuLi	50	—	—
112 ^a	C ₆ H ₅ NCO	"	70	0.19	197~200

および IR, X 線図が単体重合体と全く異なることから明らかである (図 1, 2, 3, 表 4 参照)。イソブチルアルデヒド, アセトフェノンのように非対称カルボニル化合物でもかなり結晶性の X 線図を示すことは興味があり, ある程度の立体規制が伴う機構を示唆している。クロラールとの共重合ではジメチルケテンは重合に関与せず, クロラールのみの単体重合体が得られた。フェニルイソシアナートは好収率で無定形の共重合体を与えるが, 酢酸エチル, エチレンオキシド, テトラヒドロフラン, 二硫化炭素, 炭酸ガスは共重合せず, ジメチルケテン単体重合体のみを生成した。

3・2 ジメチルケテンとカルボニル化合物との共重合における仕込みモル比の影響

表 4 ジメチルケテンとアセトン, 酢酸メチルとの共重合

触媒 BuLi 溶媒 トルエン, -78°C, 18 hr, 収率 50~60%

実験番号	モノマー	仕込みモル比 モノマー/ジメチルケテン	共重合体元素分析値	
			C %	H %
C-27	アセトン	0.8	65.94	8.08
C-28	"	0.4	65.97	8.95
C-29	"	0.2	65.66	8.81
C-30	"	0.1	67.30	8.41
C-79	酢酸メチル	1.0	58.40	7.55
C-80	"	0.6	57.24	7.38
C-81	"	0.4	58.30	7.49
C-82	"	0.2	60.98	7.72

計算値 ジメチルケテン単体重合体 C% 68.54, H% 8.63

ジメチルケテン-アセトン共重合体 C% 65.59, H% 9.41

ジメチルケテン-酢酸メチル共重合体 C% 55.37, H% 7.75

ジメチルケテンと交互共重合しやすいカルボニル化合物でも、ジメチルケテンに対するカルボニル化合物のモル比を減少させると、重合物の IR スペクトルに変化が見られる。アセトンおよびギ酸メチルの場合に得られた重合物の元素分析値を表 4 に、IR スペクトルを図 2, 3 に示す。これからカルボニル化合物のモル比が減少すると、ジメチルケテンの単独重合によるポリエステルが副生してくることがわかる。

3.3 三元共重合によるカルボニル化合物の重合性

カルボニル化合物の共重合性を比較する目的で、ジメチルケテン-ベンズアルデヒド-アセトン、ジメチルケテン-アセトン-ギ酸メチルの三元共重合を行なった。共重合体の元素分析値を表 5 に、IR 図を図 4, 5 に示す。これから明らかにようにベンズアルデヒドはアセトンより共重合体中に入りやすく、アセトンとギ酸メチルは同程度の反応性を持っている。

表 5 ジメチルケテンの三元共重合

触媒 BuLi, 溶媒 トルエン, -78°C, 17 hr

実験番号	仕 込	モ ル 比	共重合体元素分析値	
			C %	H %
C-42	ジメチルケテン	1:ベンズアルデヒド 0.9:アセトン 0.4	74.40	6.37
C-43	"	1 " 0.3 " 0.4	73.18	6.92
C-44	"	1 " 0.13 " 0.4	73.69	6.90
C-45	"	1 " 0.07 " 0.4	68.16	8.55
C-62	ジメチルケテン	1:アセトン 0.4:ギ酸メチル 0.9	60.53	7.97
C-63	"	1 " 0.4 " 0.5	61.26	8.31
C-64	"	1 " 0.4 " 0.2	61.45	8.44
C-65	"	1 " 0.4 " 0.1	65.70	8.53
計算値	ジメチルケテン-ベンズアルデヒド共重合体		C% 74.97, H% 6.87%

図 4 ジメチルケテン-ベンズアルデヒド-アセトン共重合体 IR 図

—■—ジメチルケテン-ベンズアルデヒド共重合体¹ ■—— C-45

図 5 ジメチルケテン-アセトン-ギ酸メチル共重合体 C-64 IR 図

3.4 ジメチルケテンとイソシアナートとの共重合

ジメチルケテンとフェニルイソシアナートとはかなりよい収率で共重合する。表 6 に示すように、BuLi-トルエン系が比較的良好な結果を示す。生成共重合体はメタノール不溶分をエーテルで抽出して低分子量物を除くと図 6 の IR スペクトルを示し、大部分クロロホルム可溶であるにもかかわらずジメチルケテン単独重合

表 6 ジメチルケテンとフェニルイソシアナートとの共重合 [I]

触媒 1 mol%, -45°C, 16 hr, ジメチルケテン:フェニルイソシアナート 1:1

実験番号	触 媒	溶 媒	重合率(%)	融点(°C)
10-1	BuLi	トルエン	70	200~202
10-2	"	ジメチルホルムアミド	9	—
10-4	AmNa	トルエン	43	—
10-7	NaCN	ジメチルホルムアミド	5	—
10-5	EtMgBr	トルエン	trace	—
10-8	C ₁₀ H ₈ -K	トルエン	13	—

図 6 ジメチルケテン-フェニルイソシアナート共重合体 IR 図

体 (この条件ではポリエステル型、クロロホルム可溶) に特有な 1100 cm⁻¹ の吸収とフェニルイソシアナート単独重合体 (1-ナイロン, クロロホルム不溶) に特有な 1170 cm⁻¹ の吸収を示すほか、微細構造の点で単独重合体の機械的混合物とは明らかに異なっている。従って共重合体であることは明らかである。ベンゼン氷点降下による分子量は 1400~1600 である (10-22 試料)。

ジメチルケテンとフェニルイソシアナートとの交互共重合が起こっているかどうかを確かめるため、仕込みモル比を変えて共重合を行なった結果を表 7 に示す。元素分析値と同様 IR スペクトルもジメチルケテン/フェニルイソシアナートモル比の減少に従い、1170 cm⁻¹ の吸収が増加し、1100 cm⁻¹ の吸収が減少する。従って上述のアルデヒド、ケテンの共重合体のような交互共重合体ではない。この共重合体をクロロホルムによって分別するとケテンユニットに富む可溶部と、イソシアナートユニットに富む不溶部とに分別される。また IR スペクトルのエステルに基づく吸収³⁾ も遊離エステルの 1770 cm⁻¹ よりもエステルブロックの 1740 cm⁻¹ にあられる。

表 7 ジメチルケテンとフェニルイソシアナートとの共重合 [II]

触媒 BuLi 1 mol%, 溶媒 トルエン, -45°C, 40 hr

実験番号	ケテ / イソシアナート モル比	重合率 (%)	融 点 (°C)	元素分析値		
				C%	H%	N%
10-18	5	11	145~155	61.6	6.3	3.8
10-19	2	31	182~187	—	—	—
10-22	1	50	194	68.4	6.0	7.4
10-20	0.5	44	198~199	—	—	—
10-21	0.25	13	209~210	69.7	4.8	10.3
計算値	交 互 共 重 合 体		C% 69.8, H% 5.9, N% 7.4			
	フェニルイソシアナート単独重合体		" 70.6, " 4.2, " 11.8			

化学分析の結果臭素付加量およびこれにともなう IR スペクトルの変化から、ジメチルケテンユニットはアセタール型が多いと考えられる。エタノリスおよび LiAlH₄ 還元はつぎのようなアミド結合の開裂に帰せられる。

Staudinger⁶⁾ はジメチルケテンと、フェニルイソシアナートの共重合体の構造がケテンの C=C 開裂による環状オリゴマーであると報告しているが、本実験の結果はジメチルケテンの C=O 結

6) H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta*, 8, 306 (1925).

合およびフェニルイソシアネートの C=N 結合の開裂によるブロック的な共重合体構造を支持するものと考えられる。

また、*p*-クロルフェニルイソシアネートと、ジメチルケテンの BuLi による共重合では融点 170~175°C の共重合体が 54% の収率で得られた。

4 考 察

ジメチルケテンとカルボニル化合物とのアニオン共重合で交互共重合が起こることを説明するには、二つの考え方がある。第一はジメチルケテンとカルボニル化合物がはじめから 1:1 のコンプレックスを作っていて、これが重合にあずかっているという考えである。ジメチルケテンとカルボニル化合物とから条件によってはβラクトンが生成することが知られているが、本研究の条件ではβラクトンの生成も重合も起こらない¹⁾。またそのほかのコンプレックスがあるという証拠もない。第二はジメチルケテンとカルボニル化合物との共重合素反応を考えたとき、特に交互生長が優先的に起こるという考えである。

ジメチルケテンおよびアルデヒド類はこの条件で単独重合が起こるので (1), (4) の反応が起こり難いとはいえない。交互共重合が起こるためには、(2)>(1), (3)>(4) が必要であるが、単純な電子密度だけではこのことは同時に説明できないの

で、(2), (3) の反応の遷移状態を特に安定化して反応を促進する因子が寄与していることが必要である。

3・1 の結果から、ジメチルケテンとアセトンとの交互共重合には Li, Mg 系の配位性触媒と非極性溶媒とが必要で、ジメチルホルムアミドのような極性溶媒や Na, K 系の配位力の小さい触媒では、交互共重合が起こらず、主にポリアセタール型のジメチルケテン単独重合体が生成している。交互共重合の起こるような条件でのカルボニル化合物の反応性は 3・2, 3・3 の結果から、ベンズアルデヒ

ド>アセトン>ギ酸メチル>ジメチルケテンの順序になる。この順序は、カルボニル基の分極の強さに対応している。またクロラルのようにカルボニル基の分極が強すぎるとクロラルの単独重合が起こり、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン、二硫化炭素、炭酸ガスのように、配位キレート化合物を作り難いものでは、ジメチルケテンの単独重合が起こる。イソシアネートは反応性は大きい、配位力が小さいので共重合はできるが、交互共重合ではない。このような事実は交互共重合の中間体として対カチオンにカルボニル基が配位したキレート環の形成を示唆するものである。その具体的なモデルはこのような実験からは明らかにすることはできないけれども、Natta らの示した遷移状態も一つの有力な説として受け入れることができよう。

しかし、このようなσ錯体以外にπ-oxapropenyl錯体も考えられるし、(2), (3) 式の遷移状態を特に安定化する機構であれば、必ずしもケテンとカルボニル化合物の両方が錯体中に入る必要はない。すなわち、(2) または (3) 式のいずれかが錯中間体を通して促進されることが必要なのである。錯中間体が生成し難い極性溶媒中の反応では、フリーイオンのポリアセタール型のジメチルケテン単独重合体が生成する。一方、ジメチルケテンの単独重合でポリエステル型重合体を生成する条件と、上述の交互共重合の条件とは一致している。従ってジメチルケテンの単独重合によるポリエステルの生成と、この交互共重合の機構とは類似したものと考えられるが、その詳細な機構はジメチルケテンの錯体反応を考慮した低分子素反応の立場から検討することによって明らかにされると考えられる。この点については別に発表の予定である。

(昭和 37 年 11 月, 昭和 39 年 11 月, ゴムおよび高分子研究発表会講演)