は、無定形であり、また、少なくとも結晶性酸化亜鉛は存在しない。

以上の結果から、ジエチル亜鉛-多価アルコール系触媒の活性種について次のように推論する。すなわち、ジエチル亜鉛-グリコール系触媒の活性種は、タイプ [N] で代表される $\text{Et}[-\text{ZnORO}]_n\text{-H}$, $n \geq 2$ であって、 Et-Zn 結合と、別の Zn 原子による Et 基の結合していない O-Zn-O 結合の両方の存在が、高触媒活性をもたらすための必須条件である。また分子鎖中の、R の立体配置によって、触媒分子間の会合が妨げられ、反応系内の触媒活性点が温存されることによって、この触媒系の活性が、安定に保持されている。ただし、実際の重合反応時には、タイプ [N] のほかに、若干量のタイプ [I]~[III] のすべてが、重合反応系内に混在しており、個々には活性がなくても、それぞれが持つ Et-Zn 結合と、 O-Zn-O 結合の共存もこの触媒系の活性に寄与しているであろうと考えられる。

なお、グリコール以上の多価アルコールの場合については、さらに複雑な触媒種を形成するのであろうが、しかし、この場合にも、高活性をもたらす要因は上記グリコールの場合と同様であると考えられる。

鶴田ら¹⁵⁾は、亜鉛ジアルコキシドの結晶は、低活性であるが、これにエチル亜鉛モノアルコキシドを加えると、高活性を示すようになる。そして、これは亜鉛ジアルコキシドが非晶化することによるものであると報告している。しかし、反応系内におけるエ

15) 有機金属化合物討論会講演要旨集 (1965) p. 68.

チル亜鉛モノアルコキシドの存在は、亜鉛ジアルコキシドを単に物理的に非晶化するだけに有効なのか、あるいは、例えば Et-Zn 結合と O-Zn-O 結合をふくむ錯体生成のような、いわゆる化学的な効果をもたらすのか、未だ必ずしも、明らかでないと思われる。この点については今後の研究が必要である。

また、Price¹⁶⁾ は、プロピレンオキシドの重合機構に関し、以前に提案した単一金属原子に関する機構ではなくて、少なくとも、2 個以上の金属が、重合に関与していることを推測している。この報告における著者らの実験結果だけでは、重合触媒機構は、二金属中心にもとづくかどうかを決定することはできないが、しかし、ジエチル亜鉛-多価アルコール系触媒の活性種が、タイプ [N] で代表されるものであって、1 分子中に 2 個以上の亜鉛原子を含んだものであることは興味深い。また、多価アルコールが例えば 1,4-ブチレングリコールのように、炭素鎖の比較的長いものでも、立体構造を考慮すると、2 個の亜鉛原子間の間隔は、 $-\text{Zn-O-Zn-O}-$ の場合と、ほぼ同じ距離をとることが可能となる。これは分子模型をつくることによって容易に理解される。

(昭和 40 年 7 月、第 11 回高分子研究発表会 (神戸) 一部講演)

本研究の発表を許可された武田薬品工業株式会社 工業技術研究所 間中次郎所長、化成品技術部長、神沢得之助博士、測定に協力いただいた仲町秀雄氏に深謝します。

16) C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2069 (1965).

$\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 触媒による 3,3-ビス(クロルメチル)オキサシクロブタンの重合

(昭和 41 年 1 月 14 日 受理)

北川 嘉三・東村 敏延・岡村 誠三^{*1}

$\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を触媒として 3,3-ビス(クロルメチル)オキサシクロブタン (BCMO) の重合の速度論的研究を、ニトロベンゼンおよび塩化エチレンを溶媒として 30°C で行なった。重合速度はニトロベンゼン中の方が大であった。ニトロベンゼン溶媒中では重合速度は近似的に次式で示され、生長イオン濃度について定常状態が成立する。

$$R_p = k[\text{C}]^1[\text{H}_2\text{O}]^0[\text{M}]^2$$

塩化エチレン中では生長イオン濃度について定常状態が成立せず、触媒濃度の反応次数が 1 よりかなり大きい値を示した。いずれの溶媒を用いても生成ポリマーの重合度はモノマー濃度に比例し、モノマー移動反応の存在しないことを示した。また上述の速度式から BF_3 触媒と異なり、この系ではモノマーと触媒との直接の反応によって開始反応の起こることが推定された。

一方、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を触媒とするトリオキサンの重合系に少量の BCMO を添加すると、トリオキサンの重合速度が著しく低下することより、BCMO の生長イオンの反応性が、トリオキサンのそれに比して、著しく小さいことが明らかとなった。これより BCMO の生長末端は従来考えられているようにオキシニウムイオンであることが推定された。

1 緒 言

カチオン触媒による環状エーテルの重合については、エチレンオキシドを中心として、すでに多数の研究が行なわれている¹⁾。環状エーテルの代表的なモノマーの一つである 3,3-ビス(クロ

ルメチル)オキサシクロブタン (BCMO) は、ポリマーの性質がすぐれているために、Farthing ら²⁾ の発見以来多くの研究が行なわれたが、それらは主としてポリマーの製造とその性質に関するものであった。一方、オキセタンおよびその誘導体の重合の速度論的研究が行なわれている³⁾ので、BCMO についてもある程度それからの推定は可能である。そしてこれら環状エーテルの重合はビニルモノマーのカチオン重合と異なり、生長反応はオキシニ

*1 Yoshizo KITAGAWA, Toshinobu HIGASHIMURA, Seizo OKAMURA 京都大学工学部高分子化学科: 京都市左京区吉田。

1) D. J. Worsfold, A. M. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 897 (1957).

2) A. C. Farthing, R. J. Reynolds, *J. Polymer Sci.*, 12, 503 (1954).

3) J. B. Rose, *J. Chem. Soc. [London]* 1956, 542.

ウムイオンを経て進行すると考えられている^{4,5)}。環状エーテルのモノマーとしての反応性は、環状エーテル間の共重合の結果から、モノマーの塩基性度と関係づけられた⁶⁾。BCMO は塩基性度が大きく反応性の大きいモノマーとされている。またオキセタンの置換基の位置と、構造と、モノマーの反応性も同様に議論されている⁷⁾。

このように、環状エーテルのモノマーの構造と反応性の関係については多くの議論があるが、BCMO の単独重合の速度論的取り扱い、および重合機構についての研究としては、篠野ら⁸⁾および Penczek ら⁹⁾の BF₃ gas 触媒による研究以外は見ることがない。

それゆえ、ここでは BCMO の BF₃O(C₂H₅)₂ 触媒による重合の速度論的研究を行ない、BF₃ 触媒による重合と比較し、開始反応の機構を推定した。また生長反応については生長イオンの反応性を知るため、トリオキサンとの共重合を行ない、BCMO の生長イオンがオキシニウムイオンであり、その反応性が小さいことを明らかにした。

2 実 験

2.1 試 薬

BCMO は市販品(広栄化学社および Hercules Powder Co.)を水酸化カルシウム(CaH₂)上で還流脱水後、減圧蒸留を CaH₂上でくり返した(bp: 81~82°C/10 mmHg, 文献値^{7,8)} 83°C/11 mmHg, 80.2~81.5°C/10 mmHg)。ガスクロマトグラフ法によってもとめた純度は約 99.9% であった。

トリオキサンは市販品(Celanease Co.)を精製した塩化メチレンより再結晶し、溶融カセイカリ上で乾燥保存した。精製トリオキサン中の水分量は 0.008 wt% 以下(カールフッシャー法)、含有塩化メチレン量は 0.3% (ガスクロマトグラフ法)であった。

テトラオキサンは東洋高压工業(株)より提供された精製試料をそのまま使用した。

溶媒および触媒の精製は、すべて通常のカチオン重合に使用されるのと同様の方法で脱水精製した。溶媒は使用直前に CaH₂上で還流、蒸留を行なった。

2.2 操 作

重合はゴム栓で密閉した三角フラスコ中に、ゴム膜を通して注射器で、所定温度において、モノマー溶液に触媒溶液を添加することによって、空気存在下で重合を開始した。所定時間後少量のアンモニアを含むメタノールを加えて重合を停止し、大量のメタノールでポリマーを沈殿別して洗浄し、30°C で減圧乾燥して収率を求めた。

重合系は、重合率がかなり大きくならない限り見かけ上均一系で進行した。一方、重合率が非常に大きくなると、ニトロベンゼン中では系全体がゲル化してくるのに反し、塩化エチレン中ではポリマーが重合系に析出してきた。

生成ポリマーの重合度はポリマー溶液の極限粘度数 $[\eta]$ (シクロヘキサノン溶液 60°C) より次式で求めた⁹⁾。

$$\bar{P} = 1230 [\eta]^{1.195} \quad (\text{シクロヘキサノン溶液 } 40^\circ\text{C}) \quad (1)$$

(1) 式は分別試料について、40°C での $[\eta]$ と浸透圧から求めた $\bar{P}$ の関係を示すものであるが、40°C ではポリマーが溶けにくい場合があるので、60°C で測定を行なった。

重合系中の水の濃度はカールフッシャー滴定法で求めた。トリオキサンおよびテトラオキサンとの共重合物の組成は、C, H および Cl の元素分析から決定した。

3 結 果

以下すべての重合は BF₃O(C₂H₅)₂ を触媒とし、30°C で行なった。

3.1 ニトロベンゼン中の溶液重合

3.1.1 重合速度におよぼす反応試薬濃度の影響 一定のモノマーおよび水の濃度で、種々の触媒濃度で重合を行なった。図 1 にその時間-重合率曲線を、図 2 に $\ln([M]_0/[M])$ と時間との関係を示した。図 2 より重合経過の 1 次プロットが成り立つことから、ニトロベンゼン中の重合では定常状態が成立していることが

図 1 重合速度におよぼす触媒濃度の影響
(溶媒: ニトロベンゼン, 30°C, $[M] = 2.1 \text{ mol/l}$, $[H_2O] = 7.7 \text{ mmol/l}$)
 $[C] (\text{mmol/l})$ ○: 40, ▽: 30, □: 20, △: 10

図 2 重合経過の 1 次プロット (図 1 より)

- 4) H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, *J. prakt. Chem.*, **154**, 83 (1939).
- 5) K. Hamann, *Angew. Chem.*, **63**, 231 (1951).
- 6) 岩月, 滝川, 岡田, 山下, 石井, *工化*, **67**, 1236 (1964).
- 7) A. C. Farthing *J. Chem. Soc. [London]*, 1955, 3648.
- 8) 神原, 篠野, *工化*, **59**, 77 (1956); *工化*, **60**, 1585 (1957).
- 9) I. Penczek, S. Penczek, *Makromol. Chem.*, **67**, 203 (1963); および私信.

図3 モノマー濃度および触媒濃度と重合速度 (R_p) との関係
(溶媒: ニトロベンゼン, 30°C)

- (a) $[C]-(R_p)$ $[M]=2.1 \text{ mol/l}$, $[H_2O]=7.7 \text{ mmol/l}$
(b) $[M]-(R_p)$ $[C]=20 \text{ mmol/l}$, $[H_2O]=4.0 \text{ mmol/l}$

図4 重合速度におよぼす水の濃度の影響

(溶媒: ニトロベンゼン, 30°C, $[M]=2.1 \text{ mol/l}$, $[C]=20 \text{ mmol/l}$)
 $[H_2O] \text{ (mmol/l)}$ ○: 6.6, ▽: 3.7, □: 2.1, △: 1.4

図5 重合速度におよぼすモノマー濃度の影響

(重合経過の1次プロット, 溶媒: ニトロベンゼン, 30°C,
 $[C]=20 \text{ mmol/l}$, $[H_2O]=4.0 \text{ mmol/l}$)
 $[M] \text{ (mol/l)}$ ○: 2.1, ▽: 1.7, □: 1.3, △: 0.84

推定される。図2の直線の勾配から触媒濃度と重合速度の関係を求めると図3のようになり、重合速度はほぼ触媒濃度の1.3次に比例することがわかる。

一方、この系では図4に示すように少量の水は重合速度に影響を与えなかった。しかし大量の水は重合速度を低下せしめる。

次にモノマー濃度を 0.84 mol/l から 2.1 mol/l の範囲に変えて重合を行なった。この場合も図5に示すように定常状態が成立するものと思われる。この直線の勾配より、図3に示すように重合速度はモノマー濃度の1.9次に比例することがわかる。以上をまとめると、ニトロベンゼン中ではほぼ次の関係式が成立する。

$$R_p = k_1 [C]^{1.3} [M]^{1.9} [H_2O]^0 \quad (2)$$

3.1.2 ポリマーの重合度におよぼす反応試薬濃度の影響 図6(a)に種々の触媒濃度で得たポリマーの $[\eta]$ と重合率の関係を示した。重合度は触媒濃度にも重合率にも無関係であることがわかる。また図4に示したような濃度範囲では、水は分子量にもほとんど影響を与えなかった。一方、モノマー濃度を増加するとポリマーの重合度は増大する。図6(c)の重合度がほぼ一定となる重合率40%でのポリマーの重合度は、図7に示すように、モノマー濃度にはほぼ比例することがわかる。

図6 重合度と重合率および触媒濃度、水の濃度、モノマー濃度との関係

(溶媒: ニトロベンゼン, 30°C)

- a 触媒濃度の影響 $[M]=2.1 \text{ mol/l}$, $[H_2O]=7.7 \text{ mmol/l}$
 $[C] \text{ (mmol/l)}$ ○: 40, ▽: 30, □: 20, △: 10
b 水の濃度の影響 $[M]=2.1 \text{ mol/l}$, $[C]=20 \text{ mmol/l}$
 $[H_2O] \text{ (mmol/l)}$ ○: 6.6, ▽: 3.7, □: 2.1, △: 1.4
c モノマー濃度の影響 $[C]=20 \text{ mmol/l}$, $[H_2O]=4.0 \text{ mmol/l}$
 $[M] \text{ (mol/l)}$ ○: 2.1, ▽: 1.7, □: 1.3, △: 0.84

3.2 塩化エチレン中の溶液重合

3.2.1 重合速度におよぼす反応試薬濃度の影響 種々の触媒濃度における時間-重合率曲線を図8に示した。この系ではニトロベンゼンを溶媒とする場合と異なり、重合率10%付近で重合系からポリマーが沈殿を始めて、系は不均一となる。また重合

図 7 重合度とモノマー濃度との関係 (30°C)

- (a) 溶媒: ニトロベンゼン [C]=20 mmol/l, [H₂O]=4.0 mmol/l
 (b) 溶媒: 塩化エチレン [C]=40 mmol/l, [H₂O]=2.5 mmol/l

図 8 重合速度におよぼす触媒濃度の影響

- (溶媒: 塩化エチレン, 30°C, [M]=2.6 mol/l, [H₂O]=6.0 mmol/l)
 [C] (mmol/l) ○: 40, ▽: 30, □: 20, △: 10

図 9 モノマー濃度および触媒濃度と重合速度との関係

- (溶媒: 塩化エチレン, 30°C)
 (a) [C]-(R_p): [M]=2.6 mol/l, [H₂O]=6.0 mmol/l
 (b) [M]-(R_p): [C]=40 mmol/l, [H₂O]=2.5 mmol/l

経過の1次プロットは直線とならず、上に凸な曲線となり、定常状態は成立しない。

図 10 重合速度におよぼす水の濃度の影響

- (溶媒: 塩化エチレン, 30°C, [M]=2.1 mol/l, [C]=20 mmol/l)
 [H₂O] (mmol/l) ○: 0.2, ▽: 0.5, □: 1.3, △: 2.5, ◇: 16, ●: 30

したがって、触媒濃度と重合速度との関係を求めることは誤差が多いが、一応図 8 から求めた重合初速度と触媒濃度の関係の求めると、図 9 に示すように、重合速度は触媒濃度の約 1.4 次比例することがわかった。また同様に重合速度はモノマー濃度の 2 次比例する。

一方、図 10 に示すように、ニトロベンゼンの場合と同様、少量の水の添加は重合速度にほとんど影響を与えないが、触媒と同程度の水が存在すると、重合速度は著しく低下することがわかった。図 10 のカッコ内の数字は、生成ポリマーの $[\eta]$ を示す。このように大量の水の添加は生成ポリマーの分子量も低下させる。

3.2.2 ポリマーの重合度におよぼす試薬濃度の影響 塩化エチレン中の重合では重合率 30% 以下の範囲で生成ポリマーの重合度は重合率に無関係に一定の値を示した。また重合度はニトロベンゼン中とほとんど差がなかった。しかしながら、塩化エチレン中での重合によって得られたポリマーは、シクロヘキサノンに 150°C 付近で不溶の物質を含む場合があり、重合度の再現性がよくなかった。また図 11 に示すように、触媒濃度が増加すると $[\eta]$ が僅かであるが増加する傾向がある。このような傾向は他のモノマーで認められず原因は不明である。一方、すでに図 10 に示したように、少量の水はほとんど分子量に影響を与えないが、大量の水は生成ポリマーの重合度を低下させた。またモノマー濃度と

図 11 重合度と重合率および触媒濃度との関係

- (溶媒: 塩化エチレン, 30°C, [M]=2.6 mol/l, [H₂O]=6.0 mmol/l)
 [C] (mmol/l) ○: 40, ▽: 30, □: 20, △: 10

重合度との関係はすでに図 7 に示したように、ニトロベンゼンの場合と同様に比例関係が成立した。ただし重合のバッチが異なると、[η] の再現性がよくないので、ここでは同一のバッチで行なった重合の結果を示した。

3.3 環状ホルマールとの共重合

BCMO のモノマーおよび生長イオンの反応性を検討するために、BCMO の単独重合と同じ条件で速やかに重合することが知られているトリオキサンおよびテトラオキサンとの共重合を検討した。これらのモノマーは単独重合速度は大きい¹⁰⁾、塩基性が小さいことが知られている⁹⁾。

以下の共重合の実験は溶媒はすべて塩化エチレンを用い、単独重合と同様に触媒は $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を用いて 30°C で重合を行な

図 12 BCMO とトリオキサンの共重合速度におよぼすモノマー組成の影響

(溶媒: 塩化エチレン, 30°C , $[\text{C}]=20 \text{ mmol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}]=1.8 \text{ mmol/l}$)

モノマー組成	[BCMO]	[TO]
○	2.1 mol/l	0.56 mol/l
◇	1.7 "	1.1 "
▽	1.3 "	1.7 "
□	0.84 "	2.2 "
△	0.42 "	2.8 "

図 13 トリオキサンの重合におよぼす少量の BCMO の添加の影響

(溶媒: 塩化エチレン, 30°C , $[\text{C}]=20 \text{ mmol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}]=4.0 \text{ mmol/l}$)

モノマー組成	[BCMO]	[TO]
○	0 mol/l	2.8 mol/l
▽	0.042 "	2.8 "
□	0.21 "	2.8 "
△	0.42 "	2.8 "

った。

トリオキサンとの共重合における時間-重合率曲線を図 12 に示す。BCMO の割合が減少するにつれて重合速度の低下することがわかる。また、トリオキサンに少量の BCMO を添加すると、図 13 に示すように、著しく重合速度が低下した。この結果と、BCMO の単独重合におけるモノマー濃度と重合初速度の関係をあわせて図 14 に示した。これより BCMO の重合速度はトリオキサンの存在に余り影響されないことがわかる。

また、生成ポリマーの組成は図 15 に示すように、共重合物中には BCMO が非常に多く含まれていることがわかる。トリオキサンの単独重合では、生成ポリマーが重合系中に直ちに析出してくるが、BCMO との共重合では、生成ポリマー中にトリオキサン単位の含まれる場合でも、低重合率では重合系中にポリマーが析出しないことから、これら生成物は共重合物であると推定され

図 14 BCMO と環状ホルマールの共重合速度と BCMO の単独重合速度との比較

(溶媒: 塩化エチレン, 30°C)

(a) トリオキサン-BCMO	$[\text{C}]=20 \text{ mmol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}]=1.8 \text{ mmol/l}$
(b) テトラオキサン-BCMO	$[\text{C}]=20 \text{ mmol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}]=3.0 \text{ mmol/l}$
(c) BCMO 単独	$[\text{C}]=20 \text{ mmol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}]=2.5 \text{ mmol/l}$

図 15 BCMO とトリオキサンおよびテトラオキサンとの共重合組成曲線

(溶媒: 塩化エチレン, 30°C , $[\text{C}]=20 \text{ mmol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}]=1.8 \text{ mmol/l}$)

△: BCMO-トリオキサン ○: BCMO-テトラオキサン

10) 三木, 東村, 岡村, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 38, 2067 (1965); *J. polymer Sci.*, A 1, in press.

る。

テトラオキサンは、トリオキサンに比して極めて重合速度の大きいモノマーであるが、BCMO を添加すると、図 14 に示したように、BCMO の濃度の増加と共に重合速度は著しく低下した。しかし生成物の組成曲線は図 15 に示すように

$$r_{\text{BCMO}} \cong 6.4 \pm 1.1 \quad r_{\text{テトラオキサソ}} \cong 10.8 \pm 1.4$$

なる値が得られ、両者は同程度の反応性を示すことがわかる。この場合もトリオキサンとの共重合の場合と同じ理由で、共重合体が生成しているものと推定される。

4 考 察

BCMO の $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ によるニトロベンゼン中の重合では、(2) 式に示す関係が示された。ここで $[C]$ のべき数が 1 よりすこし大きいことは問題であるが、これは実験誤差を考慮すると大体 1 次とみなすことができ、この系では近似的に (2') 式に書くことができよう。またこの系では、重合経過に伴ってモノマーの

$$R_p = k[C]^1[M]^2[H_2O]^0 \quad (2')$$

1 次プロットが高重合率まで成立することから定常状態が成立する。

一方、ポリマーの重合度は触媒濃度、重合率に無関係でモノマー濃度に比例する。したがって触媒分子とモノマーの直接の反応による開始反応、および1分子停止反応を含む次の素反応を仮定すると、実験事実を説明することができる。

定常状態を仮定し, $k_p \gg k_i k_t$ とすると

$$R_p = -d[M]/dt = (k_i k_p / k_t) [C] [M]^2$$

$$\bar{P} = (k_p/k_t) [M]$$

塩化エチレン溶媒中においても類似の素反応が考えられるが、この場合、定常状態が成立しないので、重合初速度についてのみの議論である。また触媒濃度に関する反応次数が1よりかなり大きい値をとることと、触媒濃度の増加によって生成ポリマーの分子量が若干増加するなどの異常な現象が認められるが、本質的には(3)、(4)、(5)式で示した素反応を考えてさしつかえないものと思われる。

BF₃ 触媒による BCMO⁹⁾ およびオキセタン³⁾ の重合速度論的研究では、重合速度 R_p は

$$R_p \propto [\text{BF}_3][\text{H}_2\text{O}]$$

の關係で示された。そして開始反応はモノマーと触媒との Complex に水が反応して開始種 $\left[\begin{smallmatrix} \text{ClCH}_2 \\ \text{ClCH}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{O-H} \oplus [\text{BF}_3\text{OH}] \ominus$ を生成する段階と考えられ、開始速度 V_1 は、 $V_1 = k_1 [\text{BF}_3] [\text{H}_2\text{O}]$ と考えられている。しかし $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を触媒とする本実験の系では、すでに BF_3 は共触媒と結合した形となっており、共触媒としての水は不必要なものと思われる。それゆゑ、触媒とモノマーの直接の開始反応 (3) 式を考えればよいと思われる。添加した $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ が、エーテル交換を起こす可能性が最近報告されている¹¹⁾。本重合系では、BCMO の量が多いから、その可能性は十分に考えられる。しかし、すべての $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ のエ

ーテル交換が起こり、 BF_3 -モノマー complex が共触媒と反応して開始反応を起こすのであれば、少量の水は重合を加速し、重合速度は BF_3 -BCMO 系と同様に、モノマーの 1 次 に比例するはずである。実験結果はこれと一致しないので、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ による開始反応は直接 エーテルが共触媒として作用する機構を示唆するものである。

次に生長反応であるが、ニトロベンゼンおよび塩化エチレンのいずれの溶媒中でも、(4)式に示すように、生長反応が進行していることは間違いない。問題は生長イオンの構造である。

一般に環状エーテルの開環カチオン重合では、生長イオンはオキソニウムイオンであるとされている。そしてオキソニウムイオンは、カルボニウムイオンに比して安定であり、そのため生長反応速度が他の素反応に比して小さいのではないかと推定されている。事実重合率と共に生成ポリマーの分子量が増加する現象の原因として上述の説明が行なわれている。しかしオキセタン⁸⁾および BCMO⁹⁾のカチオン重合では、本研究でも従来の報告でも、ポリマーの重合度は、ビニル重合と同様に重合率に無関係に一定であり、生長速度が他の素反応に比して大きいと考えられる。

環状モノマーのカチオン共重合性は、モノマーの塩基性度に関係するとされ、BCMO はその塩基性度が大きいことが報告されている⁶⁾。事実図 15 に示すように、トリオキサンとの共重合では、共重合物中には BCMO が多く含まれる。しかし図 13 に示すように、少量の BCMO をトリオキサンに添加すると、トリオキサンの重合速度は極端に低下する。これは三枝らの少量のモノマーの添加で重合を促進する promotor の概念¹²⁾のちょうど逆の現象である。BCMO の塩基性度が大きいことから、この場合、生長イオンの末端は BCMO であることが推定される。そうすると、トリオキサンはトリオキサン生長末端とは容易に反応するが、BCMO 生長末端と反応し難いことになる。換言すれば、BCMO 生長末端は、反応性の大きい BCMO を付加できるが、塩基性度の小さいトリオキサンを付加し難いことになる。

以上の実験結果は、BCMO 生長末端がトリオキサンの生長末端より安定なことを示している。もし生長末端がカルボニウムイオンであるならば、トリオキサンカチオン (I) はエーテル酸素との共鳴が可能であって、BCMO カチオン (II) より安定なはずであり、実験結果と一致しない。それゆえ BCMO の生長末端は

従来推定されている通り、オキソニウムイオン [Ⅲ] であることが示唆された。また、このような BCMO カチオンの大きい選択性を考えると、BCMO の生長速度が大きいことはモノマーの塩基性の大きいことに主として帰因していることがわかる。従来、BCMO カチオンは選択性が小さく、反応性が大きいと考えられてきた⁶⁾ が、ここではトリオキサンとの共重合において、BCMO カチオンの反応性の小さいことが推定される。テトラオキサンとの共重合においては、生成ポリマーの組成からみると、両者の反応性にあまり大きい差はないが、図 14 に示すように、BCMO は

11) 岡田, 陶山, 山下, 工化, 68, 1431 (1965).

12) 三枝, 今井, 平井, 古川, 工化, 66, 474 (1963).

共重合速度を低下させている。このことは、トリオキサンの場合と同様、BCMO カチオンの反応性が小さいことを示している。

停止反応の本質については本研究からは速度式以外なんの知見も得られなかった。モノマー移動反応の存在しないこと、および多量の水が停止剤として作用して重合速度と重合度を低下させることが認められたが、これらのことはすでに BF_3 触媒について Penczek によって認められたことと完全に一致している⁹⁾。

BCMO のカチオン重合におよぼす溶媒の影響については旗野らの研究⁸⁾があり、最近 Penczek も研究を行なっている¹³⁾。これらの研究では、誘電率の大きいニトロ化合物を溶媒として用いた場合、重合速度は大きくなるが、生成ポリマーの分子量は低下

することが認められている。しかし $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 触媒による重合では、ニトロベンゼンと塩化エチレン溶媒では、前者の方が重合速度が大きいという以外、重合度などに大きい差を認めることはできなかった。

以上 BCMO の $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ による単独重合の素反応について検討を行ない、開始および生長反応についての若干の知見を得ることができた。また従来環状エーテルのモノマーの反応性について、多くの議論がなされているが、生長イオンの反応性については研究が行なわれていない。ここでは新たに BCMO とトリオキサンの生長イオンの反応性を比較することができた。生長イオンの反応性については、今後研究されるべき重要な問題であり、現在他のモノマーについても検討を加えている。

- 13) I. Penczek, S. Penczek, Int. Symp. on Macromol. Chem., Prague (1965).

塩化スズ (IV) 触媒による 2-置換テトラヒドロフランおよびテトラヒドロピランと塩化アセチルとの開環反応の速度論的研究^{*1}

(昭和 40 年 12 月 24 日 受理)

酒井 鎮美・田中 広昭・石井 義郎^{*2}

塩化スズ (IV) を触媒 (C_0) とする環状エーテル (E) と、塩化アセチル (A) との開環反応の見掛けの反応速度は、2-メチルテトラヒドロフラン>テトラヒドロフラン>2-クロルメチルテトラヒドロフラン>テトラヒドロピランの順であり、見掛けの反応速度は $-d[A]/dt \propto C_0[A][E]^\alpha$ で表わされ、ジクロルエチレン中の反応の α はそれぞれ -0.2 ± 0.2 , $+0.12 \pm 0.04$, 0.80 ± 0.08 および -0.22 ± 0.07 となった。また臭化アルミニウムはほとんど触媒活性を示さなかった。反応試薬溶液の電気伝導度測定および NMR 測定結果より、この反応を、(i) 環状エーテルの配位による触媒の不活性化平衡反応、アシリウムイオンと環状エーテルよりオキソニウムイオンを生成する平衡反応と、(ii) オキソニウムイオンと塩化アセチルの $\text{S}_\text{N} 2$ の開環反応を仮定し、速度式を誘導して実験結果を考察し、また環状エーテルの塩基性、および 2-置換基および環歪による開環反応性の 2 因子の寄与を考えて結果を検討した。

1 緒 言

ルイス酸触媒を使用する環状エーテルの開環反応は、環状エーテルのカチオン重合の機構に対する基礎的知見を得る一方法である。Eastham ら¹⁾は環状エーテルのカチオン開環重合の解析より、3員環のエーテルであるエチレンオキシドの生長反応は $\text{S}_\text{N}1$ 機構であるとし、Rose²⁾ および Rausch³⁾ はそれぞれ 4,5-員環エーテルであるオキセタン、およびテトラヒドロフランの重合生長反応を、 $\text{S}_\text{N}2$ 機構で説明している。他方、エーテル類の開裂反応に関する研究は比較的少ない。Burwell は塩化スズ (IV) を触媒とする光学活性 *sec*-ブチルメチルエーテルと、塩化アセチルの反応でラセミ-*sec*-ブチルクロリドが生成することより、この反応はアシリウムイオンとエーテルの反応で生じた、オキソニウム

イオンの $\text{S}_\text{N}1$ 反応とした⁴⁾。本研究では環状エーテルの構造と開環反応の機構との関係を検討する目的で、塩化スズ (IV) 触媒による 5- および 6-員環エーテルと塩化アセチルとの開環反応を速度論的に検討した。

2 実験方法

2.1 試 薬

環状エーテル類は金属ナトリウムと水素化リチウムアルミニウムあるいは水素化カルシウムで乾燥後蒸留し、ガスクロマトグラフで不純物が認められないものを使用した。塩化アセチル、臭化アセチルは乾燥窒素下蒸留して使用し、塩化スズ (IV) は市販特級品をそのまま使用し、臭化アルミニウムは金属アルミニウムと臭素から合成後⁵⁾、2 回蒸留し、沸点が $264 \pm 1^\circ\text{C}$ のものを使用した。溶媒である塩化エチレン、臭化エチレン、および四塩化炭素は着色が認められなくなるまで濃硫酸で洗浄し、水洗後五酸化リンで乾燥し、五酸化リンを充填した精留塔をつけて蒸留後使用

*1 本報を「環状モノマーの開環反応性と重合性に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Shizuyoshi SAKAI, Hiroaki TANAKA, Yoshiro ISHII 名古屋大学工学部合成化学科：名古屋市千種区不老町。

1) A. M. Eastham, et al., *Can. J. Chem.*, **38**, 1967(1960); *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 120 (1960).

2) J. B. Rose, *J. Chem. Soc.*, 546 (1956).

3) H. Rausch, *Angew. Chem.*, **72**, 927 (1962).

4) R. L. Burwell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2428 (1951); *Chem. Revs.*, **54**, 615 (1954).

5) 槌田, 米田, 木田著, “無機物質製法”, 日刊工業新聞(1962) p. 43.