開環重合触媒としての有機亜鉛化合物^{*1,*2}

(昭和 41 年 6 月 21 日 受理)

石 森 岐 洋・鶴 田 禎 二^{*3}

有機亜鉛化合物とエーテルとの反応を分光学的に検討した。ジエチル亜鉛 (ZnEt_2) に対するさまざまなエーテルの相対的配位強度 (donor power) を ZnEt_2 の赤外吸収バンドの波数より定めた。このような方法で定めたさまざまなエポキシドの相対的配位強度と Taft の極性因子 (σ^*) との間には直線関係が存在する。 ZnEt_2 とテトラヒドロフラン (THF) との反応は次のような平衡反応である。

平衡定数 K_1 および K_2 を, Lorentz 式を用いて赤外吸収曲線のバンド分離を行なうことにより定めた。THF または NEt_3 に対する有機亜鉛化合物のルイス酸 (または受容体) としての性質を IR, または NMR スペクトルにより調べた結果, 次のような順, $\text{ZnEt}_2 > \text{EtZnOR} > \text{Zn(OR)}_2$ が見いだされた。

有機亜鉛化合物に関して得られた結果をもとに, ZnEt_2 -ROH 系によるプロピレンオキシドの重合を配位アニオン機構という観点より考察した。

1 緒 言

著者らはジエチル亜鉛 (ZnEt_2)-アルコール (ROH) 系によるプロピレンオキシドの重合について, 赤外吸収スペクトル的に調べ, 亜鉛ジアルコキシドが重合開始の活性種であることを報告した¹⁾。このような重合は配位アニオンの機構で進むものと考えられる^{1,2)}。さらに構造の異なるさまざまなエポキシドについて ZnEt_2 -ROH 系により重合を試みた結果, ある種のエポキシド重合では Zn(OR)_2 だけでなく EtZnOR ^{*4} および ZnEt_2 も重合を開始しうることを見いだした³⁾。

本報告ではこのようなエポキシドの重合機構ならびにエポキシドの構造により重合開始剤が異なる理由を明らかにすることを, 一つの目的として有機亜鉛化合物とエーテルとの反応様式について検討した。エポキシドの有機亜鉛化合物に対するルイス塩基としての性質, 有機亜鉛化合物の溶媒との相互作用およびルイス酸 (エポキシドに対する) としての性質など, エーテルと有機亜鉛化合物との反応に関する知見は重合機構を明らかにするにも重要と考えられる。著者らは赤外吸収スペクトル, NMR スペクトルなど分光学的手法によりこれらを検討し, さらに ZnEt_2 -ROH 系によるアルキレンオキシドの重合機構について考察した。

2 実 験

2.1 試 薬

有機金属化合物 (ジエチル亜鉛およびトリエチルアルミニウム), エポキシド (プロピレンオキシド, エチレンオキシド, エピクロルヒドリン, フェニルグリシジルエーテルおよびスチレンオキシ

ド), ならびに溶剤 (*n*-ヘプタン, ベンゼン, トルエン, エーテル, ジオキサン, テトラヒドロフランおよびトリエチルアミン) は前報³⁾に記載した方法で精製した。

2.2 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルは日本分光 DS-402 赤外分光光度計により, 25°C にて測定した。有機金属化合物とエーテルとの反応はすべて精製アルゴン下で行ない, その赤外吸収スペクトル測定には KBr 液体セルを使用した。

2.3 核磁気共鳴スペクトル

NMR スペクトルは Varian Associates A-60 Spectrometer により, 25°C で測定した。シクロヘキサンを内部標準物質として反応系のプロトン化学シフトを調べた。

3 結果および考察

3.1 ジエチル亜鉛と溶媒との相互作用

3.1.1 ジエチル亜鉛の赤外吸収スペクトルにおよぼす溶媒の影響 さまざまな無極性および極性化合物を溶媒として, ジエチル亜鉛 (ZnEt_2) の赤外吸収スペクトルを測定した。測定した領域は 700~400 cm^{-1} である。結果を表 1 に示す。

ZnEt_2 の赤外吸収バンド横ゆれ振動 $\nu_r(\text{CH}_2-\text{Zn})$, 逆対称伸縮振動 $\nu_a(\text{C}-\text{Zn}-\text{O})$ および対称伸縮振動 $\nu_s(\text{C}-\text{Zn}-\text{O})$ は無極性溶媒 (炭化水素) 中ではほぼ一定の値を示すが, これらの値に比し極性溶媒 (エーテルまたは第三アミン) 中では吸収位置はかなり低波数に現われ, しかも溶媒の差異によりいちじるしく異なることが見いだされる。これらのバンドシフトはエーテルの酸素またはアミンの窒素の電子対が亜鉛の空軌道に入り, donor-acceptor コンプレックスが生成したことを反映していると考えられ, 炭化水素溶媒中における吸収位置を基準としてシフトの大きさよりエーテルまたはアミンの配位強度 (または ZnEt_2 へのルイス塩基度) を測定することが可能と考えられる。

いま, ZnEt_2 の強く鋭い吸収バンド $\nu_a(\text{C}-\text{Zn}-\text{O})$ につき無極性溶媒 (たとえば *n*-ヘプタン中) における値を基準として低波数にシフトしている系ほど溶媒の ZnEt_2 への配位強度が強いとすると上記溶媒におけるルイス塩基度の順序は次のようになる。

$\text{NEt}_3 > \text{テトラヒドロフラン} > \text{ジオキサン} > \text{プロピレンオキシド} > \text{ジエチルエーテル} > \text{炭化水素}$

*1 この報文を「重合触媒としての有機金属化合物に関する研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報), 石森岐洋, 鶴田禎二, 工化, 69, 2310 (1966)。

*3 Michihiro ISHIMORI, Teiji TSURUTA 東京大学工学部合成化学科教室: 東京都文京区本郷。

*4 EtZnOR および Zn(OR)_2 は会合体である。

1) M. Ishimori, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 64, 190 (1963); 鶴田, 石森, 工化, 66, 1477 (1963)。

2) 石森, 鶴田, 第 13 回高分子討論会 (1964 年 11 月, 東京) 講演集, p. 183。

3) 石森, 鶴田, 工化, 69, 2310 (1966); 石森, 鶴田, 第 12 回高分子学会年次大会 (1963 年 5 月, 東京) 講演。

表1 ZnEt₂ の赤外吸収スペクトル^{a)} (溶媒効果) (cm⁻¹)

帰属 ^{a)}	無溶媒	n-ヘプタン	ベンゼン	トルエン	エーテル	プロピレン オキシン	ジオキサ ン	テトラヒ ドロフラ ン	トリエチ ルアミン
$\nu_r(\text{CH}_2-\text{Zn})$	617 (s)	617.5 (s)	619.5 (s)	619.5 (s)	614 (s)	612.5 (s)	?	608 (s)	604 (s)
$\nu_a(\text{C-Zn-C})$	561 (s)	562 (s)	561 (s)	561.5 (s)	552 (s)	549 (s)	546 (s)	543(s) 532(s)	552(w) 525(s)
$\nu_s(\text{C-Zn-C})$	479 (w)	481 (w)	484 (w)	483 (w)	465.5 (w)	466.5 (w)	467 (w)	460 (w)	458 (w)

*a) ν_r : 横ゆれ振動, ν : 伸縮振動, a: 逆対称, s: 対称, (s): 強, (m): 中, (w): 弱 (帰属は文献¹⁾ 参照)

a) ZnEt₂: 1.0×10^{-2} mol, 溶媒: 20 ml

各バンドの波数較正は炭酸ガスの変角振動吸収 667 cm⁻¹ を標準として行なった。

これは一般に考えられている順序⁴⁾ と一致している。

3.1.2 対称伸縮振動 $\nu_s(\text{C-Zn-C})$ の帰属 ZnEt₂ (n-ヘプタン溶媒系) の赤外吸収スペクトルにおいて弱く観測されるバンド 481 cm⁻¹*⁵ は前報¹⁾ では未帰属であったが, ZnEt₂ の $\nu_s(\text{C-Zn-C})$ と帰属した。Gutowsky⁵⁾ によればジメチル亜鉛の場合, 骨格中心 3 原子 C-Zn-C は直線状であり, したがって対称伸縮振動 $\nu_s(\text{C-Zn-C})$ は赤外不活性となり観測されない (気体状態で測定)。ジエチル亜鉛の場合もジメチル亜鉛と同様に C-Zn-C 骨格に関しては直線構造となり, 対称伸縮振動は赤外不活性となることが期待されるが, バンド 481 cm⁻¹ を $\nu_s(\text{C-Zn-C})$ と帰属としたのは, このバンドが酸素 (実験操作過程で混入するかもしれない) と ZnEt₂ との反応生成物¹⁾ (EtZnOR または Zn(OR)₂ など) であるとは, 吸収位置および溶媒効果 (3.3 参照) からしても, 考えられないこと, また図 1 に示すようにこの吸収バンドと ZnEt₂ の $\nu_a(\text{C-Zn-C})$ および $\nu_r(\text{CH}_2)$ との間に相関関係が見いだされることなどに基づく。ZnEt₂ の C-Zn-C 変角振動はこの値よりはるかに低波数に現われることが期待される⁵⁾ ことにより, このバンドを $\nu_s(\text{C-Zn-C})$ と帰属するのは妥当であろう。当実験ではジメチル亜鉛の場合とは異なり, 液体状態で測定しているため分子間相互作用によりかかるバンドが弱く観測されたものと考えられる。しかしながら ZnEt₂ の場合 CH₂ と CH₃ との間の C-C 結

図1 ZnEt₂ の赤外吸収スペクトル

1: 無溶媒, 2: n-ヘプタン, 3: ベンゼン, 4: トルエン, 5: エーテル, 6: プロピレンオキシン, 7: ジオキサン, 8: テトラヒドロフラン, 9: トリエチルアミン, 10: エチレンオキシン, 11: スチレンオキシン, 12: フェニルグリシジルエーテル, 13: エピクロヒドリン

*⁵ 前報¹⁾ では 479 cm⁻¹ に観測されている (使用赤外分光光度計が前報¹⁾ と異なるためバンド吸収位置が多少異なっている)。

4) S. G. Cohen, A. Streitwieser, R. W. Taft, "Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 1", Wiley, New York (1963) p. 223.

5) H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 17, 128 (1949).

合は自由回転が可能であり, したがって C-Zn-C 対称伸縮振動は完全な対称振動とはならないために生じたとも考えられる。

3.2 ジエチル亜鉛とテトラヒドロフランとの反応

テトラヒドロフラン (THF) を溶媒として測定したジエチル亜鉛 (ZnEt₂) の赤外吸収バンド $\nu_a(\text{C-Zn-C})$ は表 1 に示した

ように doublet になっている。この理由を明らかにすること, ならびに有機亜鉛化合物とエーテルとの反応に関する知見を得ることを目的として, ZnEt₂ に対する THF のモル比をさまざまに変え (n-ヘプタン溶媒中), 赤外吸収スペクトル (700~400 cm⁻¹) により詳細に検討した。結果を図 2 に示す。

図2 ZnEt₂-THF 系の赤外吸収スペクトル^{a)}

a): ZnEt₂ 1×10^{-2} mol, 溶媒 (n-ヘプタン+THF): 20 ml

ZnEt₂ の逆対称伸縮振動 $\nu_a(\text{C-Zn-C})$ は No. 1 (THF 濃度 0) の系では 562 cm⁻¹ に観測されるが, No. 2 さらに No. 3 と THF 濃度の増加とともに遊離 ZnEt₂ の吸収 $\nu_a(\text{C-Zn-C})$ 562 cm⁻¹ は強度を減じ, バンド 550 cm⁻¹ が強度を増してくる。No. 3 系ではほとんどこのバンドだけが存在する系となる。さらに THF 濃度を増すとさらに低波数にバンド 532 cm⁻¹ が現われてくる。バンド 532 cm⁻¹ は THF だけを溶媒として使った系 (No. 4, n-ヘプタン濃度 0) ではバンド 550 cm⁻¹ と同じ程度の吸収強度を示す。すなわち, この系では 2 種のコンプレックスがおおよそ等モルで共存していると考えられる。著者らは上記 ZnEt₂-THF 系に現われる新しいバンド 550 cm⁻¹ および 532 cm⁻¹ をそれぞれ ZnEt₂·THF (1:1 コンプレックス) および ZnEt₂·2 THF (1:2 コンプレックス) の生成に基づく $\nu_a(\text{C-Zn-C})$ 吸収と考えた。一般に有機金属化合物への配位は金属のイオン半径, 配位子のかさ高さ, および配位結合軌道の方向性などにより定まるものであり, ZnEt₂ の場合^{6,7)} THF の配位できる最高値を 2 (このとき Zn

図3 $\nu_r(\text{CH}_2-(\text{Zn}))$ の吸収バンド (THF 濃度による影響)

の配位の数 4 となる) とすることは妥当と考えられる。Zn· $(\text{CH}_3)_2$ -THF 系では 2·Zn $(\text{CH}_3)_2$ ·3 THF (2:3 コンプレックス) の生成が報告されている⁶⁾ が、これは著者らの考え方を量論的に支持するものである。図2における横ゆれ振動 $\nu_r(\text{CH}_3-\text{Zn})$ の THF 濃度に基づく吸収位置の変化を図3に示した。

図3の曲線は 611.5 cm^{-1} 付近を境として、二つのカーブ (617.5~611.5 cm^{-1} , および 611.5~608 cm^{-1}) から成り立っている。 $\nu_r(\text{CH}_2)$ の吸収位置は THF の濃度の増加とともに 617.5 cm^{-1} から 611.5 cm^{-1} 付近まで急激に低波数へシフトするが、その後のシフトはゆるやかである。図3で 611.5 cm^{-1} を示す THF/ZnEt₂(モル比)≒4 の系は、おおよそ図2 No.3 の系 (ほとんど ZnEt₂·THF (1:1 コンプレックス) だけが存在する系) に相当する。

図2および3より、THF 濃度の増加とともに

と変化し、濃度変化に比しプロセス (i) は速く (ii) は遅い反応といえよう。この反応は次のような平衡反応と考えられ、

ZnEt₂ 濃度が一定のとき、THF 濃度が低いときには (1) が、また、高いときには (2) が主反応となっていると考えられる。この反応が平衡であることをみるため、次の実験を行なった。いま、平衡反応 (1) を仮定すると平衡定数 K_1 は次のように表わされる。

$$K_1 = \frac{[\text{ZnEt}_2 \cdot \text{THF}]}{[\text{ZnEt}_2] \cdot [\text{THF}]}$$

系の全容量 V l, ZnEt₂ a mol, THF b mol の系が平衡状態に達したとき ZnEt₂·THF コンプレックス α mol が生成したとすると、

$$K_1 = \frac{\alpha/V}{\frac{a-\alpha}{V} \cdot \frac{b-\alpha}{V}} = \frac{\alpha}{(a-\alpha)(b-\alpha)} \cdot V$$

となる。THF 濃度が低く α が a , b に対して十分小さいとみなしうらば、近似的に次式が成立する。

$$K_1 \doteq \frac{\alpha}{ab} V$$

したがって、ZnEt₂·THF の生成量は溶媒の量が増加すれば減少することになる。ZnEt₂ 1.0×10^{-2} mol, THF 1.0×10^{-2} mol, n -ヘプタン (溶媒) 15 ml の系について溶媒の量を 30 ml および 40 ml と変化させ調べた結果、 n -ヘプタン量の増加とともに ZnEt₂·THF の存在を示す 550 cm^{-1} ($\nu_{\text{a(C-Zn-C)}}$) および 1056 cm^{-1} (コンプレックス·THF の $\nu_{\text{(C-O)}}$) の相対強度が減少し、遊離 ZnEt₂ の存在を示す 562 cm^{-1} ($\nu_{\text{a(C-Zn-C)}}$) および 1075 cm^{-1} (遊離 THF の $\nu_{\text{(C-O)}}$) 相対強度が増加すること、すなわち、溶媒量の増加で ZnEt₂·THF コンプレックスが解離することが見られた。これは上記平衡反応の仮定を支持するものである。

そこで平衡式 (1) および (2) の平衡定数 K_1 および K_2 の算定を ZnEt₂, ZnEt₂·THF および ZnEt₂·2 THF の各 $\nu_{\text{a(C-Zn-C)}}$ バンドの強度より試みた。

$$K_1 = \frac{[\text{ZnEt}_2 \cdot \text{THF}]}{[\text{ZnEt}_2][\text{THF}]}, K_2 = \frac{[\text{ZnEt}_2 \cdot 2\text{THF}]}{[\text{ZnEt}_2 \cdot \text{THF}][\text{THF}]}$$

さて、互いに近接しており、すそを重ね合わせているバンドにつき吸収強度を精密に取り扱うには吸収カーブを各バンドに分離しなければならない⁸⁾。いま、各バンドが Lorentz の式

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{A}{(\nu - \nu_0)^2 + B^2}$$

で表わされる⁹⁾とする。ここで I_0 および I はそれぞれ入射および透過赤外線強度、 ν_0 は吸収極大の波数、 ν は波数、 A および B は定数である。各バンドが最大強度に対して対称であること、および吸光度に加成性があることなどを仮定し、図2で表わされるような吸収曲線について ZnEt₂, ZnEt₂·THF, ZnEt₂·2 THF の各バンドへの分離を試みた。

$\nu_0 = 562 \text{ cm}^{-1}$ (ZnEt₂), 550 cm^{-1} (ZnEt₂·THF) および 530 cm^{-1} (ZnEt₂·2 THF) として試誤法により A , B を定め、各バンドの吸光係数がほぼ同一であることを仮定して、3成分の面積強度比より存在量ならびに平衡定数を定め表2に示した。表2より

$$K_1 = 1.1 \pm 0.1 [\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}], K_2 = (7.1 \pm 0.2) \times 10^{-2} [\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}]$$

となる。この系で $K_1 \gg K_2$ となっているのは ZnEt₂·THF にさらに THF が配位するとき、すでに配位している THF が立体的に妨害するとともに Zn の空軌道に電子を送り込み Zn の受容強度を減少させていることが主原因と考えられる。

3.3 有機亜鉛化合物と溶媒との相互作用

ZnEt₂-ROH (アルコール) 系の反応生成物亜鉛ジアルコキシド (Zn(OR)₂) はプロピレンオキシドを開環せしめるが、エチル亜鉛アルコキシド (EtZnOR) または ZnEt₂ にはこのような反応は見られない。この事実とも関連して ZnEt₂-MeOH (メタノール) 系の反応生成物 EtZnOMe および Zn(OMe)₂ につきエーテルとの相互作用を調べ ZnEt₂ の場合と比較した。

有機亜鉛化合物のルイス酸としての性質を調べることを目的として、立体障害が比較的少なく、しかも塩基度がかなり強い THF (表1参照) を標準塩基 (Reference base) として選び有機金属化合物への配位に基づく THF の $\nu_{\text{(C-O)}}$ のシフト (有機金属化合物への配位強度および容量を反映すると考えられる) を赤外吸収スペクトル的に調べた。このような方法で有機金属化合物のル

6) K. H. Thiele, *Angew. Chem.*, 71, 651 (1959); *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 319, 183 (1962); 322, 71 (1963).

7) J. G. Noltes, J. W. G. Vandenhurk, *J. Organometal. Chem.*, 1, 377 (1964).

8) R. S. Stein, *J. Chem. Phys.*, 22, 993 (1954).

9) D. A. Ramsay, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 72 (1952).

表2 ZnEt₂-THF 系の平衡

No.	初期状態			平衡状態				平衡定数	
	THF/ ZnEt ₂ (モル比)	ZnEt ₂ (mol)	THF (mol)	ZnEt ₂ (mol)	THF (mol)	ZnEt ₂ ・ THF (mol)	ZnEt ₂ ・ 2 THF (mol)	K_1 (mol ⁻¹ ・l)	K_2 (mol ⁻¹ ・l)
1	0	1.0×10 ⁻²	0	1.0×10 ⁻²	—	—	—	—	—
2	0.5	〃	5.0×10 ⁻³	8.4×10 ⁻³	3.4×10 ⁻³	1.6×10 ⁻³	(1.8×10 ⁻⁵)	1.2	—
3	1.0	〃	1.0×10 ⁻²	7.3×10 ⁻³	7.3×10 ⁻³	2.7×10 ⁻³	(6.7×10 ⁻⁵)	1.1	—
4	2.0	〃	2.0×10 ⁻²	5.5×10 ⁻³	1.5×10 ⁻²	4.3×10 ⁻³	(2.2×10 ⁻⁴)	1.1	—
5	3.0	〃	3.0×10 ⁻²	4.2×10 ⁻³	2.4×10 ⁻²	5.4×10 ⁻³	(4.4×10 ⁻⁴)	1.1	—
6	4.0	3.0×10 ⁻³	1.2×10 ⁻²	1.9×10 ⁻³	1.1×10 ⁻²	1.1×10 ⁻³	(4.1×10 ⁻⁶)	1.1	—
7	4.0	1.0×10 ⁻²	4.0×10 ⁻²	3.2×10 ⁻³	3.3×10 ⁻²	6.2×10 ⁻³	(6.9×10 ⁻⁴)	1.2	—
8	6.2	〃	6.2×10 ⁻²	2.3×10 ⁻³	5.3×10 ⁻²	6.5×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³	1.1	7.3×10 ⁻²
9	12.3	〃	1.2×10 ⁻¹	1.1×10 ⁻³	1.1×10 ⁻¹	6.5×10 ⁻³	2.4×10 ⁻³	1.1	7.1×10 ⁻²
10	18.5	〃	1.9×10 ⁻¹	(6.7×10 ⁻⁴)	1.7×10 ⁻¹	6.0×10 ⁻³	3.4×10 ⁻³	—	7.0×10 ⁻²
11	24.6	〃	2.5×10 ⁻¹	(4.5×10 ⁻⁴)	2.3×10 ⁻¹	5.4×10 ⁻³	4.2×10 ⁻³	—	7.1×10 ⁻²

、() 内は $K_1=1.1$, $K_2=7.1\times 10^{-2}$ として得た計算値

イス酸としての性質を測定する場合、塩基として何を選ぶかは重要であり、塩基が異なればその相対的順序が異なることも考えられる。THF はルイス塩基としての性質が強く、また酸素のまわりの立体障害が少なくプロピレンオキシドと類似していることより、エポキシド重合に関する知見を得るのにも適当であると考えられる。THF の C-O 結合の振動に関連するバンドは 1075 cm⁻¹ および 913 cm⁻¹ に現われる。ZnEt₂, EtZnOMe, Zn(OMe)₂ および AlEt₃ への配位によるバンドシフトを表3に示す。

表3 THF の有機金属化合物への配位^{a)} (強度)

	1075 cm ⁻¹	(シフト)	913 cm ⁻¹	(シフト)
THF	1075	0	913	0
AlEt ₃	1023	52	870	43
ZnEt ₂	1056	19	891	22
EtZnOMe	1056~1075	19~0	891~913	22~0
Zn(OMe) ₂	1075	0	913	0

a) 有機金属化合物 1.0×10⁻² mol, THF: 1.0×10⁻² mol
溶媒 (*n*-ヘプタン): 20 ml

表3より表記化合物のルイス酸度 (または受容強度) は

となっている。ZnEt₂-ROH 系によるプロピレンオキシド重合開始の活性種 Zn(OR)₂ への THF 配位が観測されないのは注目に値する。*n*-ヘプタン溶媒中で有機金属化合物 (1/100 mol) に対する THF の濃度をさまざまに変え (1.0×10⁻³ mol~5.0×10⁻² mol) 測定した結果、THF の有機金属化合物への配位は強度因子においても容量因子においても上記の順序であることを見いだした。

さらに EtZnOMe および Zn(OMe)₂ につき *n*-ヘプタン, THF ならびにプロピレンオキシドを溶媒とした系の赤外スペクトル (700~400 cm⁻¹) をそれぞれ表4に示す。

EtZnOMe および Zn(OMe)₂ の赤外吸収バンドにおよぼす溶媒の影響は ZnEt₂ の場合ほど顕著には現われない。しかし、EtZnOMe の $\nu_{\text{C-Zn-O}}$ および Zn(OMe)₂ のバンド $\nu_{\text{O-Zn-O}}$ は *n*-

表4 ZnEt₂-MeOH 系の赤外吸収スペクトル^{a)} (溶媒効果) (cm⁻¹)

帰属	溶媒	<i>n</i> -ヘプタン			プロピレンオキシド			テトラヒドロフラン		
		ZnEt ₂	EtZnOMe	Zn(OMe) ₂	ZnEt ₂	EtZnOMe	Zn(OMe) ₂	ZnEt ₂	EtZnOMe	Zn(OMe) ₂
$\nu_{\text{C-Zn-O}}$	Yr(CH ₂ -Zn)	617.5	610		612.5	610		608	610	
$\nu_{\text{C-Zn-O}}$	$\nu_{\text{a(C-Zn-C)}}$	562			549			543, 532		
$\nu_{\text{O-Zn-O}}$				550			550			550
$\nu_{\text{C-Zn-O}}$			519			517			517	
$\nu_{\text{a(C-Zn-C)}}$		481			466.5			460		
$\nu_{\text{O-Zn-O}}$				470			475			477
$\nu_{\text{C-Zn-O}}$			420~			420~			420~	

a) 有機亜鉛化合物: 1.0×10⁻² mol, 溶媒: 20 ml

ヘプタン中で測定した値と比較して、プロピレンオキシドおよび THF 系では、わずかではあるが明確なバンドシフトが観測される。とくに、EtZnOMe の $\nu_{\text{a(C-Zn-O)}}$ は ZnEt₂ の $\nu_{\text{a(C-Zn-C)}}$ と同様 *n*-ヘプタン溶媒中の値に比し、THF またはプロピレンオキシド溶媒中では低波数に観測される (519 cm⁻¹ → 517 cm⁻¹) が、Zn(OMe)₂ の $\nu_{\text{O-Zn-O}}$ は逆に高波数に観測される (470 cm⁻¹ (*n*-ヘプタン) → 477 cm⁻¹ (THF)) ことは注目に値する。THF 系においてはバンド $\nu_{\text{O-Zn-O}}$ (477 cm⁻¹) は *n*-ヘプタン系の $\nu_{\text{O-Zn-O}}$ と比較してバンド形がかなり幅狭く鋭い吸収として観測され、また系の白濁も *n*-ヘプタン系のときほど顕著ではないことより、亜鉛ジメトキシド (Zn(OMe)₂) の会合度が低い状態に押さえられているという可能性が示唆される。

以上、EtZnOR および Zn(OR)₂ は表3に示したように ZnEt₂ と比較して THF と強い配位結合を作ることは考えにくい、表4に示したように相互作用が存在することは明らかと考えられる。

3.4 有機亜鉛化合物とトリエチルアミンとの反応

トリエチルアミン (NEt₃) が有機亜鉛化合物へ配位する様子を

表5 有機亜鉛化合物および NEt₃ の NMR スペクトル^{a)}

No.	化合物 Zn または N の結合基 H の位置 反応系 (試料)	(ppm)			N(C ₂ H ₅) ₃	
		X-Zn-Y		CH ₃ O-	$\nu_{\text{AB}}=7.1 \text{ cps}$	
		$\nu_{\text{AB}}=8.0 \text{ cps}$	CH ₃ O-		CH ₃ -	CH ₂ -
1	Zn(C ₂ H ₅) ₂	8.85	9.70			
2	Zn(C ₂ H ₅) ₂ ・ N(C ₂ H ₅) ₃	8.82	9.76		9.02	7.35
3	C ₂ H ₅ ZnOCH ₃	8.74	9.62	6.34 (6.30)		
4	C ₂ H ₅ ZnOCH ₃ ・ N(C ₂ H ₅) ₃	8.72	9.61	6.33 (6.30)	9.04	7.55
5	C ₂ H ₅ ZnOCH ₃ ・ Zn(OCH ₃) ₂	8.70	9.59	6.29 (6.25)		
6	N(C ₂ H ₅) ₃				9.04	7.57

a) 有機亜鉛化合物: 1.0×10⁻² mol, 溶媒 4 ml (シクロヘキサン 4 ml, NEt₃ を含む系は NEt₃ 2 ml + シクロヘキサン 2 ml)

NMR スペクトルより調べた。結果を表5に示す。

表5に示したプロトン共鳴の化学シフトはシクロヘキサンのピーク (これを 8.56 ppm (τ 値) とした) を基準として高磁場側へのずれを正の値として加算したものである。

Zn(C₂H₅)₂ および C₂H₅ZnOCH₃ における C₂H₅- の化学シフトは、亜鉛の電

図4 ZnEt₂ の NMR スペクトル

気陰性度 (1.5) が小さいため CH₃ より CH₂ のシグナルが高磁場側に現われ、N(C₂H₅)₃ の場合と順序が逆になっている。

ZnEt₂ の CH₃- (3 本), CH₂- (4 本) の各ピークは図4に示すように doublet からなっており、これらはさらにスプリットしているようである。このような現象は NEt₃ に観測されない。表記有機亜鉛化合物のスピン-スピン結合定数 $\tau_{\text{CH}_3-\text{CH}_2}$ は 8.0 cps であり、N(C₂H₅)₃ の $\tau_{\text{CH}_3-\text{CH}_2}$ 7.1 cps より大きな値になっている。

C₂H₅- の化学シフトは Zn(C₂H₅)₂ (No. 1) → C₂H₅ZnOCH₃ (No. 3) → C₂H₅ZnOCH₃·Zn(OCH₃)₂ (No. 5) の順に低磁場側に現われている。ZnEt₂ (No. 1) に比較して EtZnOMe (No. 3) では低磁場側に CH₂ が 0.08 ppm, CH₃ が 0.11 ppm それぞれ、ずれているが、これは電気陰性度の大きい -OCH₃ の酸素により C₂H₅- のしゃへいが減少したということだけでは説明されえないであろう。もし、酸素によるしゃへいの減少であれば CH₃- への影響は CH₂- にスクリーンされるだけ小さいはずである。EtZnOMe は会合体¹⁰⁾であることより、図のような他の EtZnOMe の

配位による Zn への電子供与による効果まで考えれば、説明される可能性がある (NEt₃·ZnEt₂ 系 (No. 2) 参照)。EtZnOCH₃ (No. 3, 4 および 5) の -OCH₃ の化学シフトは強度の異なる doublet となっている。

ZnEt₂·NEt₃ (No. 2) 系においては、NEt₃ の C₂H₅-シグナルは NEt₃ (No. 6) の場合より低磁場側へ CH₂ が 0.22 ppm, CH₃- が

0.02 ppm それぞれずれている。対応する ZnEt₂ の -CH₂- が No. 1 に比し、0.06 ppm 高磁場にずれていることより、下図において

点線で示されるような電子雲の移動によるしゃへいの変化が考えられる。しかし、No. 2 の ZnEt₂ の CH₃ が No. 1 より 0.03 ppm だけ低磁場側にずれていることは No. 2 の ZnEt₂ のシグナルに関する解釈を困難にしている。

EtZnOMe·NEt₃ 系 (No. 4) とも関連して、このような現象が単なる溶媒効果とは考えにくく、N → Zn 配位結合に基づく磁気異方性とも考えられるが、一般に有機金属化合物では遠隔基のスピン結合定数が存在し、しかも遠隔基の方が絶対値が大きいく¹¹⁾など、通常の有機化合物では見られない異常な現象も見いだされており、このような有機金属化合物のシグナルの解釈についてはさらに検討を要する。

NEt₃·有機亜鉛化合物系において NEt₃ の C₂H₅- は配位結合により低磁場側にずれるとき、その大きさは配位結合の強さ、さらに有機亜鉛化合物のルイス酸としての強さを反映するという考え方は妥当であろう¹²⁾。このような考えに基づく有機亜鉛化合物のルイス酸としての性質は ZnEt₂ > EtZnOR > Zn(OR)₂ の順であり (Zn(OCH₃)₂·C₂H₅ZnOCH₃·N(C₂H₅)₃ 系で N(C₂H₅)₃ のずれが見られないこと、および表5の結果より推測)、THF より赤外的に調べた結果 (3.3) と一致する。

3.5 ジエチル亜鉛-アルコール触媒系によるアルキレンオキシドの重合機構

3.5.1 エポキシドの配位強度 ZnEt₂-ROH 系によるエポキシド重合において重合を開始する化学種はエポキシドの構造により異なるが³⁾、これをエポキシドの酸素の Zn に対する配位強度 (またはルイス塩基度) という点より調べた。ZnEt₂ を標準酸 (Reference acid) として、3.1 に示した赤外スペクトル的方法でエポキシドの配位強度を調べ (図1参照)、表6に $\Delta\nu$ で示した。 $\Delta\nu$ (cm⁻¹) は ZnEt₂-*n*-ヘプタン系の $\nu_{\text{a(C-Zn-O)}}$ と ZnEt₂-エポキシド系の $\nu_{\text{a(C-Zn-O)}}$ との差を示した値であり、この値が大きいはルイス塩基としての性質は強く、表記エポキシドでは、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 > フェニルグリシジルエーテル > エピクロロヒドリンの順となる。

ついで各エポキシドにつき反応性を Taft¹³⁾ の極性因子 σ^* お

表6 エポキシドの配位強度と σ^* および E_s

	<i>n</i> - ヘプタン	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	フェニルグ リシジルエ ーテル	エピクロ ロヒドリ ン
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	0	13.0	12.5	10.5	9.5	8.5
$[\nu_{\text{a(C-Zn-O)}}]$	[562]	[549]	[549.5]	[552.5]	[553.5]	[554.5]
X-CH ₂	—	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅ · CH ₂	C ₆ H ₅ O· CH ₂ CH ₂	ClCH ₂ · CH ₂
σ^*	—	-0.100	0	0.215	0.28 ^{a)}	0.385
E_s	—	-0.07	0	-0.38	-0.45	-0.90

a) 推定値 (類似化合物との比較より、 σ^* は C₆H₅OCH₂ (0.850) の約 1/3、 E_s は C₆H₅CH₂CH₂CH₂ (-0.45) とほぼ同じ値と推定)

11) S. L. Stafford, J. D. Baldeschwieler, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4473 (1961).

12) J. M. Miller, M. Onyszchuk, *Canad. J. Chem.*, 42, 1518 (1964).

13) R. W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3126 (1952); 75, 4538 (1953).

図5 $\Delta\nu$ と σ^* との関係 図6 $\Delta\nu$ と E_s との関係

1: プロピレンオキシド, 2: エチレンオキシド, 3: スチレンオキシド,
4: フェニルグリシジルエーテル, 5: エピクロルヒドリン

よび立体的因子 E_s より整理し表6に併記した。エポキシドの反応点は酸素となるので置換基としては $X-CH_2$ として値を示した。赤外的に示される配位強度 ($\Delta\nu$) と置換基の σ^* および E_s とをプロットし図5および6に示した。

エポキシド置換基の極性因子 (σ^*) と $ZnEt_2$ への配位強度 $\Delta\nu$ との間に直線的な関係が見られる (図5) ことより、エポキシドの配位においてその配位結合強度は主に極性因子で定まると考えられる。

$ZnEt_2-ROH$ 系によるアルキレンオキシドの重合においてプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドでは $Zn(OR)_2$ だけが重合を開始するが、スチレンオキシド、エピクロルヒドリンでは $Zn(OR)_2$ のほかに $EtZnOR$ および $ZnEt_2$ も開始しうる。表6に示したように、これらはプロピレンオキシド、エチレンオキシドより有機亜鉛化合物への配位強度は弱く、強い配位により1分子的に開環することは考えにくい。エピクロルヒドリンは電気陰性度の大きい Cl によりエポキシ環が $\oplus$ 性を帯びており、またスチレンオキシドは共役系のフェニル基を持つことで、それぞれ $Et^\oplus$, $OR^\oplus$ などの攻撃を受け易い状態になっていることが主原因と考えられる。

3.5.2 プロピレンオキシドの重合機構 $ZnEt_2-ROH$ 系によるプロピレンオキシドの重合は次のように亜鉛ジアルコキシドを触

媒とする配位アニオン重合と考えた。

上式において、プロピレンオキシド [II] が $[Zn(OR)_2]_n^{*6}[I]$ に配位して不安定な錯体 [III] が生成 (3.3 参照) したとき、モノマー [II] が $[Zn(OR)_2]_n$ から離れるか ($[I] + [II] \rightleftharpoons [III]$ の可逆過程 (配位)), または $Zn-OR$ 結合が切れ $OR^\ominus$ がエポキシ環を攻撃して開環させる ($[III] \rightarrow [IV]$ の不可逆過程 (重合)) かのいずれかのプロセスをとり安定化すると考えられる。[IV] および [V] でプロピレンオキシドに OR が入ることは確認している。

重合に必要な条件としては (i) Zn へのモノマーの配位, (ii) $Zn-OR$ 結合の切断, (iii) α または β 炭素への OR の攻撃, (iv) (α) $C-O$ 結合または (β) $C-O$ 結合の切断などが考えられる。この系によるプロピレンオキシドの重合では $[Zn(OR)_2]_n$ だけが重合を開始せしめるが、この事実は 3.3 および 3.4 よりプロセス (i) (モノマーの配位強度または容量) よりも (ii) 以下 ($OR^\ominus$ によるエポキシ環の α または β 炭素への 2 分子の求核反応 (S_N2 型)) に主原因があると考えられる。通常、一般には $OR^\ominus$ より $R^\ominus$ の方が求核性が大いこと、また $RZnOR$ の $OR^\ominus$ には開環せしめる能力がないことなどより、 $Zn(OR)_2$ の $OR^\ominus$ は会合などにもとづき特異な性質を有するものと考えられる。

したがって $ZnEt_2-ROH$ 系ではプロピレンオキシドが 1 分子的に開環するという機構は考えにくい。重合初期反応生成物を調べた結果も $OR^\ominus$ で開環したと考えられる 2 分子の反応生成物だけが見いだされ、 $AlEt_3$ 系¹⁴⁾ の場合のような 1 分子の開環反応生成物が見いだされないこと、光学活性プロピレンオキシドの重合でも (β) $C-O$ 結合の開裂が主であると考えられる¹⁵⁾ ことなどより、アニオンの開環反応で重合していることは確かであろう。

しかし、 $Zn(OR)_2$ とエーテルとの相互作用が存在すること、この系で立体規則性重合が行なわれ、 KOH 触媒¹⁶⁾ (アニオンの), またはルイス酸触媒¹⁷⁾ (カチオンの) などによるフリーイオンの重合とは区別されるべきものであることなどより、対イオンと

*6 $Zn(OR)_2$ は会合体であり, $[Zn(OR)_2]_n$ または $[Zn(OR)_2]_{m+1}$ を略記したものである。

14) 石森, 鶴田, 工化, 投稿中 (第5報), 第14回高分子討論会 (1965. 10. 京都) 講演集 p.173.

15) 井上, 吉田, 横田, 鶴田, 工化, 68, 220 (1965).

16) C. C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4787 (1956).

17) R. O. Colclough, G. Gee, W. C. E. Higginson, J. B. Jackson, M. Litt, *J. Polymer Sci.*, 34, 171 (1959).

して Zn が関与していると考えるのが妥当であろう。

以上より $\text{ZnEt}_2\text{-ROH}$ 系によるプロピレンオキシドの重合は、エポキシドの酸素が亜鉛ジアルコキシドの Zn に配位し、 $\text{OR}^\ominus$ のリング炭素への求核的 2 分子反応により行なわれる配位アニオン機構と考えた。

一部は、有機金属化合物討論会 (1963 年 10 月, 名古屋), ユムおよび高分子研究発表会 (1963 年 11 月, 名古屋), 日本化学会第 17 年会 (1964 年 3 月, 東京), 第 12 回, 第 13 回, 第 14 回高分子討論会 (1963 年 11 月, 名古屋; 1964 年 11 月, 東京; 1965 年 10 月, 京都) で発表した。

p-ジオキセン-無水マレイン酸交互共重合の溶媒連鎖移動反応^{*1,*2}

(昭和 41 年 7 月 15 日 受理)

岩月 章治・西尾 圭司・山下 雄也^{*3}

p-ジオキセン (PD)-無水マレイン酸 (Manh) のラジカル交互共重合系の溶媒 (ベンゼン, トルエン, m-キシレン, クロロホルム, 四塩化炭素, ジオキサン, 四臭化炭素および n-ブチルメルカプタン) への連鎖移動反応を検討し, 考えられている PD-Manh の錯合体のラジカル付加の方向を考察した。重合は開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを使用し 60°C で静置重合した。得られた共重合体は LiCl を 0.1 wt% 含む N,N-ジメチルホルムアミドを溶媒とし, ウペローデ希釈粘度計を使用し 30°C で粘度測定し固着粘度を求めた。

上記の各溶媒での連鎖移動定数と溶媒の連鎖移動における一般反応性項 (Q_{tr}) と極性項 (e_{tr}) とから, PD-Manh 系の e 値はほぼ $+0.4 \sim 0.5$ となる。したがって PD-Manh 交互共重合系の溶媒の連鎖移動反応では Manh ラジカルが重要な役割をしていること, および考えられている PD-Manh 錯合体はラジカル攻撃を PD 側で受け Manh ラジカルを生成して生長していることがわかる。

1 緒 言

ラジカル交互共重合の機構については 1940 年代後期から検討されており, 交互生長付加段階の遷移状態の安定化による説^{1,2)} とモノマー間に生成される錯合体の重合の説³⁾ と二つに大別される。p-ジオキセン (PD) と無水マレイン酸 (Manh) のラジカル交互共重合系について著者らが研究した結果, とくに両者のモノマーと相互作用のないまたは小さいとみられる第三のモノマーを加えた三元共重合の結果から, PD-Manh 間のモノマー状態におけるなんらかの相互作用が交互共重合に重要な役割をしていることを確認することができた⁴⁾。さらにこの相互作用の本質として両者モノマー間に電荷移動型錯合体が生成することから⁵⁾, 現段階では一応両者モノマー間のこの錯合体が重合しているものと想像している。また錯合体が重合するとしてこの錯合体の付加の

方向については上述の三元共重合の結果から末端単位 Manh ラジカルを生成を推定したが⁴⁾, この点をさらに溶媒の連鎖移動反応の反応性から検討したのが本研究の目的である。

ラジカル重合における溶媒連鎖移動反応において, 溶媒の反応性をモノマーの Alfrey, Price の Q, e 値に対応する一般反応性項と極性項に分離して考察できることが Mesrobian ら⁶⁾, および岡村ら⁷⁾ によって提唱されている。すなわちこのことはモノマーの Q, e 値を共重合反応以外の溶媒との連鎖移動反応によって求め得る可能性を示している。一般に反応性未知のモノマーの Q, e 値は反応性既知のモノマーとの共重合から算出されるが, PD-Manh の錯合体を 1 つのモノマーと考えた場合, 求められる共重合パラメーター中に錯合体生成の平衡定数が入り, さらにこの定数が非常に小さく分光学的にも求められないことから Q 値を求めることはできない。しかし e 値を求め得る可能性はあるが, 第三成分となる相手モノマーの選択が PD および Manh の両方に相互作用のないまたは小さいものである必要上非常に限定され, 共重合パラメーターの積, $r_1 \times r_2$ が 1 よりも小である場合が必ずしも期待されない。したがって共重合反応から PD-Manh 錯合体の e 値を求めることも難しい問題を含んでいる。この点溶媒の連鎖移動反応の場合には広い範囲の溶媒が使用できることから好都合である。しかし本研究では PD-Manh 交互共重合体の重合度を求めることができなかったため, 固有粘度の比較による半定量的な取り扱いしかできなかったが, PD-Manh の e 値が正で末端単位が Manh の生長ラジカルで生長していることが結論されたので報告する。

*1 この報文を「電荷移動型分子錯合体と重合に関する研究 (第 12 報)」とする。

*2 前報 (11 報), 山下雄也, 岩月章治, 小久保孝, 国際高分子化学シンポジウム (1966, 東京)

*3 Shouji IWATSUKI, Keiji NISHIO, Yuya YAMASHITA 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

1) 例えば, C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1537 (1948) など。

2) 例えば, C. C. Price, *J. Polymer. Sci.*, 1, 83 (1946) など; M. M. Martin, N. P. Jensen *J. Org. Chem.*, 27, 1201 (1961)。

3) 例えば, D. Booth, F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1293 (1959) など; 戸倉仁一郎, 松田実, *工化*, 64, 501 (1961); 65, 1095 (1962); 伊藤維厚, 林 久明, 三枝武夫, 古川淳二, *工化*, 65, 703, 1634, 1878 (1962)。

4) 岩月章治, 山下雄也, *工化*, 68, 1138, 1963 (1965)。

5) 岩月章治, 山下雄也, *工化*, 67, 1470 (1964)。

6) N. Fuhrman, R. B. Mesrobian *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3281 (1954)。

7) K. Katagiri, K. Uno, S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, 17, 142 (1955)。