ので、赤色反応と青色反応とは相関的な関係をもつことになる。この関係を一定条件下で PVAc をアルカリ量を変えてケン化して作成した酢酸基量の異なる部分ケン化 PVA と、酢酸基量の異なる均一再酢化 PVA をつくり検討した。

測定条件は赤色反応の場合は、0.25% PVA 水溶液 8 ml に 0.001 N ヨウ素水溶液 2 ml を加えて 480 m μ で測定、青色反応の場合は、0.01% PVA 水溶液 5 ml に 1.9 g/l 濃度のホウ酸水溶液 10 ml, 0.01 N ヨウ素水溶液 2 ml を加えて 680 m μ で測定した。この結果を図 7 に示す。まず赤色反応の結果をみると、均一再酢化 PVA では酢酸基量が増加してもヨウ素水溶液のプランクと同じ値でまったく呈色はみられなかった。これに対し、部分ケン化 PVA では酢酸基量が 3 mol% 程度までは呈色がみられないが、それ以上になると酢酸基量の増大につれて高い呈色度を示し、均一再酢化 PVA とは顕著な差がみられた。次に青色反

応の結果をみると、両者ともに酢酸基量の増加につれて呈色度が低下し、その低下率は均一再酢化 PVA の方が大きかった。このような呈色度の低下率の差は酢酸基の分子内分布に依存していると考えられる。部分ケン化 PVA に注目すると、赤色反応の場合は分子内の酢酸基の集団が酢酸基量とともに増大するので呈色度も増加したが、これに対し青色反応の場合は分子内の水酸基の集団が酢酸基量の増大に従って減少したので、呈色度が低下したと解釈される。この結果は赤色反応と青色反応の相関的な関係をよく説明づけるものと思われる。

これらの呈色に関してはさらに重合度の影響、酢酸基の分子間分布の問題などを考慮しなければ正確な結論を導きだすことは難しいと思われるが、ヨウ素呈色は定性的に PVA 中に存在するエステル基の分子内分布を推察する一手段と考えられる。

(昭和 42 年 5 月、高分子学会第 16 年会発表)

有機スズ化合物を触媒とするエチレンオキシドの重合

(昭和 43 年 6 月 24 日 受理)

松田 住雄・松田 治和・蜷 川 彰・岩本 憲一^{*1}

有機スズ化合物として、有機スズハライド、オキシド、-ヒドロオキシド、-ジハイドライド、-カルボキシレートおよびアルキル亜スズ酸を用いてエチレンオキシドの重合を行なった。有機スズハライドおよびアルキル亜スズ酸はかなりの触媒活性を示した。有機スズハライド $R_{4-n}SnX_n$ (R: 有機基, X: ハロゲン, $n=1\sim3$) について、R, X, n を変えて重合を行ない、つぎの傾向を認めた。i) R の炭素数の少ない程活性。ii) ハロゲンが $I > Br > Cl$ の順に活性。iii) ハロゲンが 1 個の時、ほとんど重合活性が認められず、2, 3 個となるにつれて重合収率が増大した。 R_2SnI_2 を用いて得られた重合体は結晶性の高いものであり、収率および還元粘度は反応時間とともにほぼ比例して増大する結果が得られた。またこれらの触媒系の中で $RSnX_3$, R_2SnX_2 型有機スズハライドおよびアルキル亜スズ酸の場合に少量のジオキサンの生成が認められた。

1 緒 言

アルキレンオキシドの重合用触媒として、アルカリ金属の水酸化物やアルコラート^{1,2)}、金属塩化物³⁾、アルカリ土類金属の酸化物や炭酸塩⁴⁾、あるいは有機金属化合物^{5,6)}、または有機金属化合物を 1 成分とする触媒系^{7,8)} などが知られている。とくに、有機金属化合物を触媒とする研究では、鋤谷らによってエチレンオキシドの場合、有機金属化合物単独で触媒能力を有するのは周期律表第 I, 第 II 族典型元素であることが報告されている⁹⁾。

著者らはこれまで各種の有機スズ化合物の合成研究を行ってきたが、本報告はアルキレンオキシドの新しい重合触媒を開拓する手はじめとして、これら一連の有機スズ化合物を用いてエチレンオキシドの重合反応におよぼす影響について検討したものである。

ここでは有機スズ化合物として、テトラオルガノスズ、オルガノスズハライド、-オキシド、-カルボキシレート、-ジハイドライド、およびアルキル亜スズ酸を用いた。これらの化合物のなかで、有機スズハライド ($R_{4-n}SnX_n$) がかなりの触媒活性を示し、かつ本化合物における R, X の種類および n の数によって触媒活性が著しく変化することが認められた。またアルキル亜スズ酸も触媒活性を示したが、その他の有機スズ化合物はほとんど重合活性を示さなかった。

2 実 験

2-1 試 薬

エチレンオキシド: エチレンオキシド (EO) は市販品を一度粒状カセイカリ、焼成ソーダライム層を通し、さらに水素化カルシウムで乾燥したのち精留した。

溶剤: ベンゼン, n -ヘキサン, およびジオキサンは市販特級品をナトリウム片を加えて還流したのち精留した。アセトンは塩化

*1 Sumio MATSUDA, Haruo MATSUDA, Akira NINAGAWA, Norikazu IWAMOTO 大阪大学工学部応用化学教室: 吹田市宇山田上。

- 1) S. Perry, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2599 (1940).
- 2) C. C. Price, D. D. Carmelite, *ibid.*, **88**, 4039 (1966).
- 3) R. O. Colclough, G. Gee, W. C. E. Higginson, J. B. Jackson, M. Litt, *J. Polymer Sci.*, **34**, 171 (1959).
- 4) F. N. Hill, F. E. Bailey Jr., J. T. Fitzpatrick, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 5 (1958).
- 5) P. E. Ebert, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **34**, 157 (1959).
- 6) R. A. Miller, C. C. Price, *ibid.*, **34**, 161 (1959).
- 7) 古川, 鶴田, 三枝, 坂田他, 工化, **62**, 1269 (1959); 工化, **63**, 1817 (1960).
- 8) R. O. Colclough, G. Gee, A. H. Jagger, *J. Polymer Sci.*, **48**, 273 (1960).

9) 鍵谷, 清水, 左納, 福井, 工化, **66**, 1148 (1963).

カルシウムを、またメタノールは酸化カルシウムを加えてそれぞれ還流したのち精留した。

有機スズ化合物: 既報の方法¹⁰⁾で合成したものを蒸留または再結晶して精製した。

2.2 重合方法

内容 20 ml のアンプルに捕集した EO と所定量の触媒を容量 100 ml のふりまぜ式ステンレス製オートクレープに入れ、減圧乾燥したのち、窒素置換を行ない、室温でアンプルを破り、所定温度で一定時間反応させたのち急冷し、室温でオートクレープを開き未反応モノマーを除去した。

2.3 重合体の単離精製

重合体の精製は図 1 に示す操作でおこなった。

図 1 重合体の精製操作

A, B, C, D 各部分の赤外吸収スペクトルおよびスズ分析¹¹⁾の結果より、重合体は A および C 部であり、B および D 部は含スズ化合物であった(後述)。ここで B, C 部は微量であったので、便宜上ベンゼン可溶部の重量を重合体収量として求めた。

2.4 ジオキサンの定性、定量

ジオキサンの生成の有無を調べるため、はじめ重合反応後の低沸点成分、および 2.3 の操作における回収ベンゼン溶液についてガスクロマトグラフで検索したが、ジオキサンの生成が認められなかった。しかし 2.2 の重合反応ののち、溶媒として *n*-ヘキサン 10 ml を加えてよくかきまぜ、上澄液をガスクロマトグラフで検索したところ、微量のジオキサンの生成が認められた。装置は島津製 GC-IB 型を使用し、カラム充填剤としてポリエチレングリコール 20 M, カラム長さ 2.25 m, キャリヤーガスとして水素(流速 25 ml/min)を用いた。定量には内部標準としてトルエン 0.1 g を添加して、あらかじめ作成した検量線から定量した。

2.5 粘度および分子量測定

粘度はオストワルド粘度計を用い、ベンゼン中 30°C での溶液粘度 (0.5~0.6 g/dl) を測定した。

分子量は、Mechrolab 社製の Vapor Pressure Osmometer Model 301 A を用いて測定した。

2.6 X線測定

X線回折は理学電機社製 D-3 F 発生装置と繊維カメラを用い、Ni 透過 Cu の K_α 線を使用した。重合体試料は延伸などの処理をしていないものである。

3 結 果

3.1 テトラオルガノスズ化合物 (R_4Sn) を触媒とする EO の重合

すでに坂田¹²⁾らは $(C_2H_5)_4Sn$ がプロピレンオキシドに対して

重合能力を示さないことを報告しているが、本報では一連の有機スズ化合物の EO に対する触媒能力を調べるに当って、比較のために 3 種のテトラオルガノスズ R_4Sn ($R=CH_3$, $n-C_4H_9$, C_6H_5) について実験したが、いずれも、重合活性が認められなかった。(重合条件: 温度 120~123°C, 5 時間, 触媒量 1 mol%)。

3.2 オルガノスズハライド, R_nSnX_{3-n} ($n=1, 2, 3$) による EO の重合

3.2.1 R_3SnX 型化合物の場合 実験結果を表 1 に示した。

表 1 R_3SnX 型オルガノスズハライドによる EO の重合 (重合条件: 触媒量 1 mol%, 温度 120~123°C, 5 時間)

No.	触 媒	重合収率 (%)	外 観
4	$(CH_3)_3SnCl$	微量	カッ色, 液状
5	$(n-C_4H_9)_3SnCl$	0	—
6	$(n-C_4H_9)_3SnBr$	微量	カッ色, 液状
7	$(n-C_4H_9)_3SnI$	〃	黄色, 液状
8	$(C_6H_5)_3SnI$	0	—

一般に R_3SnX 型化合物では、EO に対する重合触媒能力がきわめて低かった。

3.2.2 R_2SnX_2 型化合物の場合 実験結果を表 2 に示す。

表 2 R_2SnX_2 型オルガノスズハライドによる EO の重合 (触媒量 1.0 mol%, 温度 120~123°C)

No.	触 媒		重合時間 (hr)	重合収率 (%)	η_{sp}/c $\times 10^2$	外 観
	X	R				
11	Cl	CH ₃	5.0	60	6.9	カッ色, ワックス状
12	"	<i>n</i> -C ₄ H ₉	"	18	3.0	淡黄色, 軟ワックス状
13	"	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	"	10	1.7	白色, 軟ワックス状
14	"	cyclohexyl	"	34	4.1	白色, 軟ワックス状
15	"	C ₆ H ₅	"	52	7.5	淡黄色, 硬ワックス状
16	"	CH ₃ , <i>n</i> -C ₈ H ₁₇	"	26	3.0	白色, 軟ワックス状
17	"	<i>n</i> -C ₄ H ₉ , <i>n</i> -C ₈ H ₁₇	"	17	2.7	淡黄色, 軟ワックス状
21	Br	CH ₃	4.0	84	7.4	白色, 硬ワックス状
22	"	<i>n</i> -C ₄ H ₉	5.0	58	6.8	白色, 硬ワックス状
23	"	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	"	35	4.5	白色, 軟ワックス状
24	"	cyclohexyl	"	57	6.2	白色, ワックス状
31	I	CH ₃	1.0	94	8.2	白色, 硬ワックス状
32	"	<i>n</i> -C ₃ H ₇	"	53	4.6	白色, ワックス状
33	"	<i>i</i> -C ₃ H ₇	"	46	5.0	白色, ワックス状
34	"	<i>n</i> -C ₄ H ₉	"	58	6.3	淡黄色, ワックス状
35	"	<i>i</i> -C ₄ H ₉	"	43	3.0	白色, 軟ワックス状
36	"	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	"	40	5.0	白色, ワックス状
37	"	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	"	44	4.5	白色, ワックス状
38	"	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	5.0	65	6.6	白色, ワックス状
39	"	cyclohexyl	1.0	44	3.7	白色, 軟ワックス状

表 2 から R_2SnX_2 型化合物は一般に重合触媒として活性であり、また有機基、およびハロゲンの種類が重合にかなり影響をおよぼすことがわかる。すなわち、同一のハロゲン種についてみると、重合収率および還元粘度はともに $CH_3 > C_6H_5 > n-C_4H_9$, $n-C_8H_{17}$, $i-C_3H_7$, $i-C_4H_9$, $i-C_5H_{11}$, $n-C_5H_{11}$, $C_6H_{11} > n-C_8H_{17}$ の順に減少している。またハロゲン種の影響は一般に $Cl < Br < I$ の順に重合収率が增大していることが認められる。

またもっとも高い収率を与えた $(CH_3)_2SnI_2$ について、触媒量がおよぼす重合収率および還元粘度への影響について調べた結果を図 2, 3 にそれぞれ示した。図 2 および 3 では、重合温度の影響も同時に記載したが、120°C 以上では、触媒量の増加とともに収率は急激に増大し、また還元粘度も直線的に増加している。一方 100°C 以下では収率および還元粘度の増加はかんまんである。また反応温度が高くなると(例えば 140°C), 生成物は黄色に着色してくる。

12) 坂田, 鶴田, 三枝, 古川, 工化, 63, 1817 (1960)。

10) 松田住雄, 松田治和, 工化, 63, 114 (1960); 工化, 63, 1960 (1960)。

11) H. Gilman, W. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1213 (1929)。

図 2 $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ を触媒とするエチレンオキシドの重合

重合時間: 1 hr, 重合温度 ○: 140~145°C, △: 120~123°C,
□: 100~103°C, ●: 80~83°C

図 3 $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ を触媒とするエチレンオキシドの重合

重合条件: 図 2 に同じ

つぎに $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ および $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnI}_2$ について反応時間～重合物収率および反応時間～重合体の還元粘度の関係を検討し、得られた結果を図 4, 5 に示した。

$(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ および $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnI}_2$ はいずれも反応時間の進行とともに、重合体収率および還元粘度の増大していることが認められる。また図 4, 5 で曲線が原点を通らないのは、反応温度に達するまでに約 30 分を要し、この間に重合が進行しているためとおもわれる。

図 4 $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnI}_2$ を触媒とするエチレンオキシドの重合

重合温度: 120~123°C

重合触媒量 ●: $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ 1.0 mol %, ○: $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnI}_2$ 1.0 mol %
▲: $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ 0.5 mol %, △: $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnI}_2$ 0.5 mol %

図 5 $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnI}_2$ を触媒とするエチレンオキシドの重合

重合条件: 図 4 に同じ

3.2.3 $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ -添加剤系による EO の重合 すでに有機金属化合物に活性水素含有化合物を添加した触媒系が、アルキレンオキシドの重合に著しく活性であることが知られている¹³⁾。本報でも $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ に水、メタノール、アセトンを添加した系についてその触媒効果を検討した結果を表 3 に示した。

表 3 $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ に添加剤を加えた系による EO の重合
(重合温度 120~123°C, EO=0.30 mol)

No.	$(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ (mol × 10 ²)	添 加 剤 種 類	重合 時間 (hr)	重合 収率 (%)	η _{sp} /c × 10 ²	外 観
70	1.5	H ₂ O	2.8	6.0	10.3	— カッ色, 液状
71	3.0	—	15.5	5.0	4.9	— “
72	—	—	6.7	6.0	8.4	— “
73	—	—	3.0	6.0	22.4	1.8 カッ色, 粘稠 液状
74	—	—	2.3	6.0	39.2	2.4 淡黄色, 軟ワ ックス状
75	—	CH ₃ OH	3.0	2.5	90.2	6.0 黄色, ワッ クス状
76	—	CH ₃ COCH ₃	3.0	3.5	89.6	6.4 “

* $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ を含有するアンブルに、窒素気流中で各種添加剤を加えて秤量し、2.2 方法で重合を行なった。

$(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ に水を添加した系は重合活性が著しく減少することが認められた。ところで R_2SnX_2 を塩基性条件下で加水分解を行なうと、次式のように段階的に分解が進むことが知られている¹⁴⁾。

また最近 Frankel ら¹⁵⁾ は $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}$ が水と反応して $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn-O-Sn-(n-C}_4\text{H}_9)_2$ を生成することを報告している。

一方 3.3 で後述するように、 $(\text{CH}_3)_2\text{SnO}$ および $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn-O-Cl}$ $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ は EO の重合触媒としての効果が低いことが認められたのでこれらのことから考えて水の共存下で触媒能力が著しく減少するのは、 $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ が水と反応して $(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-Sn}(\text{CH}_3)_2$ あるいは $(\text{CH}_3)_2\text{SnO}$ を生成するためと推察される。

13) K. T. Garty, T. B. Gibb, J. R., R. A. Clendinning, *J. Polymer Sci., A*, 1, 85 (1963).

14) R. C. Poller, *J. Organometal. Chem.* 3, 321 (1965).

15) M. Frankel, D. Gertman, D. Wagen, C. Zikka, *ibid.*, 9, 83 (1967).

またメタノール、アセトンの添加効果も認められず、 $(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$ 単独の場合よりも触媒活性を減じているが、その理由については本報の実験だけでは明らかでない。

3・2・4 RSnX_3 型化合物の場合 RSnX_3 型触媒を用いた重合の結果を表4に示した。さらにオルガノスズハライドと比較するために、四塩化スズおよびヨウ素による重合結果もあわせて示した。

表4 RSnX_3 型オルガノスズハライドによる EO の重合
(重合温度：120~123℃，触媒量：1 mol%)

No.	触 媒	重合時間 (hr)	収率 (%)	η_{sp}/c $\times 10^2$	外 観
80	CH_3SnCl_3	1.0	40	5.3	赤カッ色，軟ワックス
81	CH_3SnBr_3	1.0	65	7.0	"
82	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$	1.0	55	5.5	"
83	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnBr}_3$	0.5	95	7.9	"
84	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$	0.5	63	7.0	淡黄色，ワックス
85	SnCl_4	0.5	62	3.9	赤カッ色，軟ワックス
86	I_2	1.0	26	2.5	暗カッ色，軟ワックス

R_2SnX_2 型触媒と比較して RSnX_3 型触媒および四塩化スズの場合にはその重合収率は高いが，得られた重合体の外観は軟ワックス状で，赤褐色ないし暗褐色に着色した。またヨウ素によっても EO が重合することが認められた。 RSnX_3 型触媒の場合は，有機基およびハロゲンの種類が触媒活性におよぼす影響は R_2SnX_2 型触媒の場合に比較して少ないが，やはり臭化物が塩化物よりも重合収率が高く，また $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 基を含むものでもきわめて高い収率を示したことが注目される。

3・3 その他の有機スズ化合物による EO の重合

オルガノスズハライド以外の有機スズ化合物として，表5に示す各種の化合物を用いて EO の重合触媒能力を検討した。

トリアルキルスズ型化合物 (R_3SnY) は，親核基 Y が OH, OOCCH_3 であってもハライド類と同様に EO の重合能力がきわめて低い。ジアルキルスズ型化合物 (R_2SnY_2) では，親核基が OOCCH_3 , H の場合，ハライド類に比して著しくその触媒活性が低いことが認められる。とくに R_2SnO 型のものではいずれも重合体が得られなかった。同様にスタノキサン型化合物 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ および $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{ClSn}]_2\text{O}$ も触媒活性が低い。

3・4 ジオキサンの生成

四塩化スズ，三フッ化ホウ素-水系触媒による EO 重合のさいに，ジオキサンが生成することはすでに知られており¹⁶⁾，また有機アルミニウム化合物およびアルミナ触媒系でも同様なことが報告されている¹⁷⁾。一般にジオキサンの生成はカチオン重合に帰因すると考えられている。本研究においてもジオキサンの生成の有無を検討するため2・4の方法で処理したところ，表6に示すように RSnX_3 , R_2SnX_2 ，および $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-SnOOH}$ を触媒とする場合に微量のジオキサンの生成するのが認められた。

その生成量は，四塩化スズのハロゲンに有機基で置換するにつれて減少し，ま

表5 有機スズ化合物による EO の重合

(重合温度：120℃，EO=0.30 mol)

No.	触 媒 種 類	触 媒 量 (mol%)	重 合 時 間 (hr)	重 合 率 (%)	η_{sp}/c $\times 10^2$	外 観
101	$(\text{CH}_3)_2\text{SnOH}$	1.0	10	1.8	—	カッ色，粘稠液状
102	$(\text{CH}_3)_2\text{SnO}$	1.0	10	0	—	—
103	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$	1.0	10	0	—	—
104	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]_2\text{O}$	0.5	10	5.0	0.7	カッ色，液状
105	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{ClSn}]_2\text{O}$	0.5	10	5.4	1.4	淡黄色，液状
106	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnOOH}$	1.0	6	25.0	6.0	白色，ワックス状
107	$(\text{CH}_3)_2\text{SnOOCCH}_3$	1.0	6	微量	—	カッ色，液状
108	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$	1.0	5	微量	—	カッ色，液状
109	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$	1.4	8	1.5	1.7	淡黄色，軟ワックス状

表6 ジオキサンの生成

(重合温度：120~123℃，触媒：1.0 mol%，EO=0.30 mol)

No.	触 媒	重合体収率 (%)	ジオキサン 収率 (%)	ジオキサン/ 重合体 (重量比%)
18	$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	25	0.05	0.2
25	$(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$	55	0.13	0.2
40	$(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$	94	0.06	0.06
87	CH_3SnCl_3	40	1.80	4.5
88	CH_3SnBr_3	65	0.53	0.8
89	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$	55	1.80	3.2
90	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnBr}_3$	60	1.30	2.1
91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$	63	3.60	5.8
92	SnCl_4	42	4.00	9.5
93	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnOOH}$	80	0.25	0.3

たハロゲン種が塩素，臭素，ヨウ素となるにつれて減少した。

3・5 重合体の性質および組成

3・5・1 重合体の分析値 RSnX_3 型， R_2SnX_2 型の有機スズハライドを触媒として得た重合体 (A部) の元素分析値，水酸基価，分子量などを表7に示す。

R_2SnX_2 型を触媒とした重合体はスズ原子をほとんど含有せず，重合体の構造を $\text{X-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$ と仮定すると，元素分析値および OH 値は計算値と比較的よく一致する。 RSnX_3 型の場合には，重合体中にかなりのスズ原子を含み，元素分析値とくに炭素% および $-\text{OH}$ 値が計算値より少ない。これは重合体の末端に触媒のスズ化合物の一部が結合していると考えられる。事実重合体を水に溶解したとき， R_2SnX_2 型触媒からの重合体に比べて幾

表7 有機スズハライド触媒により得られたポリエチレンオキシドの分析結果

(重合温度 120~123℃，触媒 1.0 mol%)

No.	触 媒	重 合 時 間 (hr)	重 合 率 (%)	触媒効 率 ^{d)}	元 素 分 析 値 ^{c)}				$-\text{OH}$ 値 ^{e)} (%)	平均重 合度 ^{a)}	分 子 量 ^{b)}	
					C(%)	H(%)	X(%)	Sn(%)			測定値	計算値
31	$(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$	1.0	94	1.9	50.71 (51.48)	8.70 (8.63)	5.43 (5.55)	0.26	0.82 (0.74)	49	2295	2284
41	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnI}_2$	3.0	96	1.9	50.33 (51.48)	8.45 (8.63)	5.38 (5.55)	0.1>	0.69 (0.74)	50	2322	2328
42	$(n\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{SnI}_2$	5.0	65	1.8	50.30 (50.47)	8.68 (8.47)	7.46 (7.42)	0.1>	1.08 (0.99)	36	1728	1712
43	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SnI}_2$	3.0	90	2.0	51.90 (51.23)	8.89 (8.59)	—	0.31	1.09 (0.81)	44	2120	2108
15	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_3$	5.0	52	1.8	—	—	1.79 (2.67)	0.1>	0.86 (1.31)	29	1298	1312
82	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$	1.0	55	3.1	49.52 (52.14)	8.57 (8.81)	4.41 (4.29)	1.29	1.57 (2.05)	18	827	829
83	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnBr}_3$	0.5	95	3.1	50.39 (51.38)	8.76 (8.63)	4.59 (5.66)	2.31	1.23 (1.21)	30	1408	1401
84	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$	0.5	63	3.1	48.00 (52.39)	8.10 (8.83)	3.45 (3.88)	4.61	1.08 (1.85)	20	915	916.5
85	SnCl_4	0.5	62	4.1	50.24 (51.69)	8.78 (8.71)	3.42 (5.07)	0.02>	1.62 (2.40)	15	700	697

a) ポリエチレンオキシドの構造を $\text{X-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$ と仮定して，分子量測定値より求めた。

b) 分子量測定値は Vapor Pressure Osmometer より求めた。また計算値は平均重合度より求めた。

c) () 内は平均重合度より計算した値。

d) 触媒単位 mol 当りに生成したポリエチレンオキシドの mol 数。

e) フタル化法にて測定。

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

17) 松井，三瀬，三枝，古川，工化，70, 1418 (1967)。

分不透明となり、数時間 50°C で加熱すると重合体から分解して生じたと思われるスズ化合物が沈殿してきた。

また触媒効率 (単位モル触媒量より生成する重合体のモル数) は R_2SnX_2 および R_2SnX_3 型触媒についておのおの 2 および 3 となり、それぞれのスズ化合物のハロゲン原子がすべて反応に関与していることを示す。

3・5・2 重合体の赤外吸収スペクトル R_2SnX_2 型および R_2SnX_3 型の有機スズハライドを触媒として得た EO の重合体の赤外吸収スペクトルは、これまでに報告^{18,19)}されているポリエチレンオキシドの特性吸収帯と一致した。

R_2SnX_2 型触媒より得た重合体の固体状態での赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) には結晶性に基づくと考えられる CH_2 横ゆれ振動の 962 cm^{-1} が非晶性吸収帯と考えられる 944 cm^{-1} よりも強くあらわれている。 R_2SnX_3 型触媒より得た重合体では、これらの吸収帯が 944 cm^{-1} に幅広い一本の吸収となっている。

他の有機スズ化合物からの赤外吸収スペクトルは、低重合度ポリエチレングリコールの特性吸収帯²⁰⁾と一致した。 $(CH_3)_3Sn-OOCCH_3$, $(n-C_4H_9)_2Sn(OOCCH_3)_2$ などのアセチル基を有するスズ化合物を用いた場合は、 $1730\sim 1735\text{ cm}^{-1}$ にエステル CO 伸縮によると思われるきわめて強い吸収が認められ、アセチル基が重合体の末端に存在すると思われる。

3・5・3 重合体の X 線回折 R_2SnI_2 触媒により得られた重合体について X 線回折を行なったところ、 $\sin \theta$ のきわめて大きいところまで回折線が観測された。 $\sin \theta$ の値は Barnes らの値²¹⁾と良く一致しており、本触媒により得られた重合体は結晶性のきわめて高いものであった。

4 考 察

既述のとおり有機スズ化合物の種類により EO の重合触媒能力に大きな差異が認められ、とくに有機スズハライドおよび有機亜スズ酸が活性を示した。

有機スズハライドでもスズと結合したハロゲンの数および種類、さらに有機基の種類により大きな影響を受けている。一方、一般に有機スズ化合物におけるスズ原子は 6 配位まで可能なことが知られているが、電気陰性元素のハロゲン置換基の数が減少するにつれてスズ原子の電子受容力が減少し、その 6 配位化合物の安定性が減少することが報告されている²²⁾。本研究における触媒活性も $R_2SnX_3 > R_2SnX_2 \gg R_3SnX$ の順序で減少している。また有機基に関しては、 $CH_3 \geq C_6H_5 > C_3H_7$, C_4H_9 , $C_6H_{11} > n-C_8H_{17}$ の順に活性の減少が認められた。一方すでにアルキルアセチルアセトネートおよびオキシネート化合物において赤外吸収スペクトルの Sn-O 伸縮振動は、有機基が $C_6H_5 > CH_3 > n-C_2H_5 \cong n-C_3H_5 \cong n-C_4H_9$ と変化するにつれて低波数にシフトすることが知られており、これはスズと結合する有機基の電子吸引性のために中心スズ原子の電気密度が減少し、配位子との結合が強くなるためと説明されている²³⁾が、本報の触媒活性も C_6H_5 基以外については、こ

れらの結果と一致する。このようにハロゲンの個数および有機基の種類の影響の結果は、いずれもスズ原子の電子受容力の大きさに関係していることから、スズ原子への EO の配位が重合の大きな要因となっていると推察される。 C_6H_5 基、 $n-C_8H_{17}$ 基の場合重合活性が低下しているのは一部立体的因子が関与していて EO の配位を妨げるためと考えられる。一方、ハロゲン種の影響は $I > Br > Cl$ の順に活性が低下しているが、これは極性分子の介在する系におけるハロゲン種による動的 I 効果の差や、あるいはエチレンオキシド開環後に影響を与えると思われるスズ-ハロゲン結合の開裂のしやすさの差など諸種の理由が推察されるが、その明確な因果関係については今後本重合機構の詳細な検討を必要とするものと思われる。

R_3SnY 型化合物において、親核基が OH 基、 $OOCCH_3$ 基およびハロゲンであってもその重合能力が低いのは、有機置換基の数が多いためスズ原子の電子受容力が低くなっていること、また $(CH_3)_3SnOH$ では [I] 式で示すような会合状態で存在すると報告²⁴⁾されていることから、反応活性点と考えられるスズ原子に酸素原子が配位し、EO の配位を困難にしていることも一つの原因と考えられる。

$(n-C_4H_9)_3SnOSn(n-C_4H_9)_3$ および $(n-C_4H_9)_2ClSnOSnCl(n-C_4H_9)_2$ ではそれぞれ粘稠な液状重合体を得られたが、前者ではスズ原子の電子受容力が小さく、また後者では [II] のような配位構造²⁵⁾をとるため重合活性が低いものと思われる。とくに後者では表 2 における $(n-C_4H_9)_2SnCl_2$ と比較して、かなり活性が低下しているのはこの理由によるのであろう。また $(n-C_4H_9)_2SnO$ および $(CH_3)_2SnO$ ではいずれも重合活性が認められなかったが、これらの物質は一般に [III] のような重合状態で存在すると考えられており²⁶⁾、かつ反応系も不均一であって EO の配位が困難となるためと推察される。

またジアルキル型の R_2SnY_2 において親核基が、 $OOCCH_3$ 基、H 基であるとハロゲンに比して極端に重合活性が低い。これは $(n-C_4H_9)_2Sn(OOCCH_3)_2$ の場合会合状態であり、一方 $(n-C_4H_9)_2-$

18) W. H. T. Davison, *J. Chem. Soc.*, 1955, 3270.

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

20) Y. Kuroda, M. Kubo, *J. Polymer Sci.*, 26, 323 (1957).

21) W. H. Barnes, S. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1129 (1936).

22) D. Seyferth, S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1610 (1961).

23) R. Okawara, Y. Kawasaki, T. Tanaka, "VIIIth International Conference on coordination chemistry", 17 C 5, Vienna, September 1964, *J. Organometal. Chem.* 4, 308 (1965).

24) R. Okawara, K. Yasuda, *J. Organometal. Chem.* 1, 356 (1964).

25) R. Okawara, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, 393.

26) W. J. Considine, G. A. Baum, R. C. Jones, *J. Organometal. Chem.* 3, 308 (1965).

SnH_2 の場合は単量体として存在するが、スズ-水素結合が非イオンので、スズ原子の電子受容性が低いために重合活性が低いと考えられる。

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnOOH}$ の場合、かなり触媒効果が認められたが、本物質の活性はスズ原子の電子受容性が高いためか、酸としての性質によるのか明らかでなくさらに検討中である。

ところで著者らの有機スズハライドを触媒として得られた結果と、Worstold と Eastham の結果¹⁶⁾ を比較すると、触媒効率、ジオキサン生成量および重合体の外観において顕著な差異が認められた。著者らの四塩化スズを触媒とした場合、触媒効率はほぼ

4 であり、触媒として使用した四塩化スズ中の塩素量の約 70% が重合体末端に存在している (表 7)。一方 Worsfold らの場合、触媒効率はほぼ 2.0 であった。この相違は重合温度の差異に帰因すると考えられる。またジオキサン生成量 (表 6) は有機基の個数が増加するにつれて減少している。これらのことから考えて四塩化スズ、有機スズハライド R_2SnX_2 , R_2SnX_2 の重合様式は一樣でないと考えられる。

(昭和 42 年 4 月, 日化第 20 年会講演)

なお、本報告中、X線回折の測定に懇篤なご協力を頂いた大阪大学工学部笠井暢民助教授に厚く御礼申し上げます。

トリエチルアルミニウム-三フッ化ホウ素エーテラート-ナフテン酸ニッケル系によるブタジエンの重合

(昭和 43 年 7 月 8 日 受理)

松 本 毅・大 西 章^{*1}

トリエチルアルミニウム-三フッ化ホウ素エーテラート-ナフテン酸ニッケル系 (I) はブタジエンの重合において、*cis*-1,4 選択性が非常に高い。(I) の触媒生成反応ではフッ化ジエチルアルミニウムが生成するが、(I) はフッ化ジエチルアルミニウム-ナフテン酸ニッケル系とも二フッ化エチルアルミニウム-ナフテン酸ニッケル系とも異なる系で、フッ化ジエチルアルミニウム-三フッ化ホウ素エーテラート-ナフテン酸ニッケル系 (II) とほぼ同じ活性を持つことがわかった。(I) と (II) は、アルミニウムとニッケル量を等しくすると同一のフッ素量で同一の活性を示した。ニッケルと反応し得るエチル基とフッ素の比が重合活性を左右する重要な要素と思われる。フッ素を他のハロゲンで置きかえると *cis*-1,4 含量や分子量が低下したが、フッ化亜鉛を用いた場合は三フッ化ホウ素エーテラートと同じ *cis*-1,4 含量であった。ニッケル触媒では、高 *cis*-含量の高分子量ポリマーを得るためには、フッ素が非常に適しており、三フッ化ホウ素エーテラートはこのフッ素を供給する非常に都合のよい化合物であると思われる。(I), (II) はビニルエーテルに対しても大きな重合活性を持っており、40°C の重合で固体ポリマーを生成した。これはこの触媒中に三フッ化ホウ素やフッ化ジエチルアルミニウム以外のカチオン活性点があることを示している。

1 緒 言

ジエンの立体規則性重合については多くの触媒が発表されているが、その立体規制の機構はまだ明らかでない。著者らはすでにトリエチルアルミニウム-三フッ化ホウ素エーテラート-ナフテン酸ニッケル系によってブタジエンを重合させると、重合速度が大でかつポリマーの *cis*-1,4 含量が高く、重合度も大であることを明らかにしたり。この触媒系は現在まで発表されているかぎり、最も *cis*-1,4 選択性の高いものに属している。したがって、本触媒系は相当複雑ではあるが、その重合活性点は *cis*-1,4 重合に最も適したものとなっているはずである。

本触媒の特徴は三フッ化ホウ素エーテラートが第 3 成分として入っていることである。そこで著者らは、本触媒系の触媒生成反応における三フッ化ホウ素の反応と、*cis*-1,4 シス重合における三フッ化ホウ素の役割を中心に本触媒系によるブタジエンの重合について検討した。

2 実 験

2.1 重合方法

コック付耐圧ガラス反応管を用いて、窒素下で重合反応を行なった。重合槽には、振りまぜ式恒温水槽を用いた。所定時間後、メタノールを加えて重合を停止させた。

2.2 試薬・モノマー

ナフテン酸ニッケルは、日本化学産業製の 5 wt% のニッケルを含むトルエン溶液を使用した。トリエチルアルミニウムは Ethyl corp. 製、三フッ化ホウ素エーテラートは森田化学製で両方とも減圧蒸留して使用した。フッ化ジエチルアルミニウムはフッ化ナトリウムと塩化ジエチルアルミニウムより文献²⁾に従って製造した。二フッ化エチルアルミニウムは、まずトリエチルアルミニウムエーテラートをつくり、これと三フッ化ホウ素エーテラートより文献³⁾に従って調製した。塩化アルミニウムは市販特級品を昇華精製した。臭化アルミニウムは、アルミニウム粉末と臭素より合成、蒸留精製した。四塩化チタニウムは銅粉で還流精製し蒸留した。固化フッ化物は市販特級品を真空乾燥して使用した。ベンゼンは蒸留後、ナトリウム線で脱水して使用した。

トリエチルアルミニウムと三フッ化ホウ素エーテラートの反応

3) R. Köster, *Ann.*, 618, 31 (1958).

*1 Tsuyoshi MATSUMOTO, Akira OHNISHI ブリヂストンタイヤ東京研究所：東京都小平市小川東町。

1) 植田, 大西, 吉本, 細野, 前田, 松本, 工化, 66, 1103 (1963).

2) K. Ziegler, R. Köster, *Ann.*, 608, 1 (1957).