ケ テ ン の 共 重 合

(昭和 42 年 12 月 4 日 受理)

山下 雄也・内川 昭彦^{*1}

ケテンと種々の化合物との共重合を行ない、共重合体のマイクロ構造を解析することによりケテンの重合反応性を検討した。

テトラヒドロフラン中、 -78°C で $n\text{-BuLi}$ によりケテンはベンズアルデヒドおよびクロラールと共重合した。仕込みモノマー中のベンズアルデヒドの割合が増大するにつれてコポリマー中のベンズアルデヒド含量が増加し、ベンズアルデヒドの仕込みが 93 mol% のときに、ケテンとベンズアルデヒドのはぼ 1:1 の交互共重合体が得られた。クロラールとの共重合では、両モノマー当モルの仕込みでもかなり交互性のよいコポリマーが得られた。一方、塩化メチレン中、 -78°C , $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ によりケテンはベンズアルデヒド、1,3-ジオキソラン、エピクロロヒドリンなどと共重合し、交互性のよいコポリマーが得られたが、コポリマー中のケテンの含量はこの順に減少した。また 1,1-ジフェニルエチレン、トランススチルベン、テトラヒドロフラン、3,3-ビスクロルメチルオキセタンとの共重合を試みたが、共重合体は得られず、どちらかのホモポリマーのみが得られた。

1 緒 言

ケテンの重合に関しては古くは 1930 年代に Rice ら¹⁾ や Williamson²⁾ によって重合動力学や重合におよぼす溶媒効果について研究された。その後ケテンはアセチル化剤やラク톤の合成原料などとして広く有機合成化学の分野で用いらてきたが、小田ら³⁾ は、ベンゾニトリルを添加するとカチオン重合触媒でケテンが単独重合することを見出した。さらに Pregaglia ら⁴⁾ は、ケテンの単独重合について、種々の触媒、溶媒を用いて詳細な研究を行なっている。

またケテンのエポキシドへの付加反応についても、ラク톤の合成反応として報告されており⁵⁾、低収率ながら対応するラクトンが生成することが報告されているが重合物については検討されていない。

著者らはケテンと種々のモノマーとの共重合を行ない、生成ポリマーの構造を解析することにより、ケテンの重合反応性を検討した。用いたコモノマーは芳香族カルボニル化合物としてベンズアルデヒド、環状ホルマールとして 5 員環の 1,3-ジオキソラン、エポキシドとしてエピクロロヒドリン、不飽和二重結合をもつ 1,1-ジフェニルエチレンおよびトランススチルベンである。

2 実 験

2.1 モノマー

ケテン：ジケテン (bp $49.6\sim 50.0^{\circ}\text{C}/42\text{ mmHg}$) を $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ で熱分解したものを -78°C で捕集し、これを水素化カルシウム上で 2 度蒸留して用いた。

ベンズアルデヒド：市販 1 級品を蒸留後、無水硫酸ナトリウムで脱水、精留したものを窒素置換して暗所に保存し、使用当日、

水素化カルシウム上で精留した (bp $82.0^{\circ}\text{C}/33\text{ mmHg}$)。

1,3-ジオキソラン：エチレングリコールとパラホルムアルデヒドから Astle⁶⁾ の方法によって合成したものを金属ナトリウム上で還流蒸留し、さらに水素化カルシウム上で還流後蒸留した (bp 78°C)。

エピクロロヒドリン：市販 1 級品を蒸留した (bp $42.0^{\circ}\text{C}/44\text{ mmHg}$)。

1,1-ジフェニルエチレン：臭化フェニルマグネシウムと酢酸エチルから合成した⁷⁾ (bp $125\sim 127^{\circ}\text{C}/7.5\text{ mmHg}$)。

トランススチルベン：市販 1 級品をそのまま用いた。

クロラール：市販 1 級品を蒸留して用いた (bp 97.5°C)。

2.2 溶 媒

塩化メチレン：市販 1 級品を硫酸、水、水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗った後、塩化カルシウムで脱水、蒸留後、水素化カルシウム上で還流、蒸留した (bp 40.5°C)。

テトラヒドロフラン：市販 1 級品を金属ナトリウム上で還流、蒸留後、水素化カルシウム上で還流、蒸留した (bp 65.5°C)。

2.3 触 媒

三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート：市販 1 級品を蒸留して用いた (bp 125°C)。

n -ブチルリチウム：臭化 n -ブチルと金属リチウムからエチルエーテル中で常法により合成した。

2.4 重合方法

窒素置換した 50 ml すり合せ試験管に溶媒、コモノマーを加え、 -78°C に冷却しておく。これにケテンを蒸留仕込みし、最後に触媒を加えよく振ってから -78°C で静置重合する。

2.5 ポリマーの精製

n -ブチルリチウム触媒、ベンズアルデヒドおよびクロラールの場合には 0.1 N 塩酸-メタノールで 2 回洗浄して停止後、メタノールで 3 回洗浄、 $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 触媒、ベンズアルデヒドおよびエピクロロヒドリンの場合にはメタノール洗浄 3 回、1,3-ジオキソランの場合にはクロロホルム-メタノール系で再沈 3 回、1,1-ジフェニルエチレンおよびトランススチルベンの場合にはメタノール-エチルエーテルで再沈 3 回、テトラヒドロフラン、3,3-ビスク

*1 Yuya YAMASHITA, Akihiko UCHIKAWA 名古屋大学工学部：名古屋市中千種区不老町。

- 1) F. O. Rice, J. Greenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2132 (1934).
- 2) A. T. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2216 (1934).
- 3) R. Oda, S. Munemiya, M. Okano, *Makromol. Chem.*, **43**, 149 (1961).
- 4) G. Pregaglia, G. Pozzi, *Chim. Ind. (Milan)*, **45**, 160 (1963).
- 5) R. Oda, S. Munemiya, M. Okano, *J. Org. Chem.*, **26**, 1341 (1961).

6) M. J. Astle, J. A. Zalsowsky, P. G. Lafyatis, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 787 (1954).

7) C. F. H. Allen, S. Converse, "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, 226 (1948).

以上から *n*-BuLi 触媒によって得られるポリマーのうち、ベンズアルデヒドの仕込み mol% が比較的小さいところではコポリマー中にケテンのポリエステル型構造とベンズアルデヒドとケテンが交互に結合した構造の二つを含むが、ベンズアルデヒドの仕込み mol% が大きくなるにつれて交互結合単位が増加し、仕込み量がベンズアルデヒド 93 mol% になると、そのエステル構造はケテンの C=C 開裂したものにベンズアルデヒドが結合した構造 $\left[\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Ph}}{\text{C}}}-\text{CH}_2 \right]$ であると考えられる。

3.1.2 ケテンとクロラルのアニオン共重合 ケテンとクロラルのアニオン共重合の結果を表 2 に示す。

得られたコポリマーは、ペンゼン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、アセトンに可溶で、ジメチルスルホキシドに不溶である。図 3 に IR スペクトルを示す。

IR スペクトルは、1785 cm⁻¹ 付近にエステルカルボニルの吸収があり、1670 cm⁻¹ 付近の C=C 二重結合の吸収がほとんどみられないことから、ケテンは大部分 C=C 開裂し、そのエステル型構造は、クロラルとケテンが結合した $\left[\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CCl}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2 \right]$ であると推定される。

図 4 にコポリマーの NMR スペクトルを示す。三つの a がクロ

表 2 ケテンとクロラルのアニオン共重合

触媒: *n*-BuLi (全モノマーに対して 2 mol%), 溶媒: THF 10 ml,
重合温度: -78°C, 重合時間: 18 hr

実験番号	クロラル (mmol)	モノマー混合物中のクロラル mol%	収率 (%)	ポリマー性状	コポリマー中のクロラル mol%*
KC-1	16.2	74	29	灰色粉末	—
KC-2	12.8	55	13	白色粉末	54

* 塩素分析より計算。

図 3 ケテンとクロラルのアニオン共重合体の IR スペクトル

図 4 ケテンとクロラルのアニオン共重合体の NMR スペクトル

溶媒: 四塩化炭素 (60°C)

ラルのプロトン、二つの b がケテンの CH₂, c が -CH₂- と考えると、ケテンはその 83% が C=C 開裂していることになる。特に a₃ は $\left[\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CCl}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2 \right]$ なるクロラルのプロトンによるピークと考えられ、このピークが大きいことは、やはり上記の構造が支配的であることを示している。

3.1.3 アニオン共重合の考察 ケテンのアニオン共重合は、単独重合と同様に極性溶媒中のフリーイオンの系が適している。この点で非極性溶媒中で結晶性コポリマーを生成するジメチルケテンの場合と対称的である⁸⁾。

ジメチルケテンがキレート機構により、アセトンやギ酸エステルでも結晶性コポリマーを生成するのとは異なり、ケテンでは、ベンズアルデヒドやクロラルのように高度に分極したアルデヒドとのみコポリマーを生成し、しかも比較的低分子量の無定形コポリマーしか生成しない。

ケテンのアニオン重合スキームは次式のように考えられる。

ケテンのフリーイオンの生長アニオン $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2^\ominus$ は比較的稳定であり、分極の強い δ⁺C=O を有するベンズアルデヒドやクロラルを攻撃しやすく、アルデヒドの生長アニオン O[⊖] は、単独生長がおそいためケテンを攻撃して、交互共重合に導くと考えられる。

このケテンとベンズアルデヒドのアニオン共重合の交互性は、後述のカチオン共重合の交互性よりは劣る。

3.2 カチオン共重合

3.2.1 ケテンとベンズアルデヒドのカチオン共重合 ケテンとベンズアルデヒドのカチオン共重合の結果を表 3 に、IR, NMR 図を図 5, 図 6 に示す。BF₃OEt₂ 触媒で得られたポリマーの IR, NMR 図は *n*-BuLi 触媒で得られたアニオン共重合体とよく似ている。カチオン共重合体の IR 図に特徴的なのは、両モノマー当モルの仕込みでは 1756 cm⁻¹ (エステルカルボニル) のところに肩となつて 1720 cm⁻¹ の吸収が表われている。またアニオン共重合体にみられた 1673 cm⁻¹ の吸収が消失している。しかしベンズアルデヒドの仕込み mol% を増加させると 1720 cm⁻¹ の吸収は

表 3 ケテンとベンズアルデヒドのカチオン共重合

触媒: BF₃OEt₂ (全モノマーに対し 1~2 mol%), 溶媒: CH₂Cl₂ 10 ml
(C-5: 40 ml), 重合温度: -78°C

実験番号	CH ₂ =CO (mmol)	PhCHO (mmol)	モノマー混合物中の PhCHO (mol%)	重合時間 (day)	収率 (g)	収率 (%)	ポリマー性状
C-1	59	42	42	3.0	1.8	26	黄色粘体
C-2	42	34	45	1.5	0.9	18	淡黄色粉末
C-3	42	42	50	3.8	0.7	12	白色粉末
C-4	40	68	63	4.0	2.2	26	淡黄色粉末*
C-5	40	672	94	3.0	0.1	0.1	白色粉末

* $\eta_{sp}/c \approx 0.05$, $c = 0.5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ (ベンゼン中, 30°C)

** mp ≈ 56°C

図5 ケテンとベンズアルデヒドのカチオン共重合体のIRスペクトル

図6 ケテンとベンズアルデヒドのカチオン共重合体のNMRスペクトル

溶媒：テトラクロロエチレン (60℃)

消失して *n*-BuLi 触媒によって得られたコポリマーときわめて類似した吸収を示す。一方 NMR 図には C-1 では4本の吸収が表われるが、C-4 では 6.6 τ のピークが消失してアニオン共重合体 A-5 に一致している。

これらの事実はケテンの仕込みモル比が比較的大きいところ (C-1) では少量のポリケトン型の構造を含むが、ベンズアルデヒドが過剰になるとケテンとベンズアルデヒドが交互結合した構造 $\left[\text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2 \right]$ であると考えられる。アニオン共重合体と同様にアルカリ性アルコール分解を行なうと、約 84% の収率でケイ皮酸が得られることも上記の構造を支持している。

3・2・2 ケテンと 1,3-ジオキサラン (DOL) のカチオン共重合

ケテンと5員環ホルマーである 1,3-ジオキサランのカチオン共重合の結果を表4に、IR, NMR 図を図7, 図8に示す。ケテンと DOL の仕込みモル比が1に近いところで収率は最高に達し、どちらかに偏った仕込みモル比のところでは収率は小さくなっている。得られたポリマーはすべてメタノール不溶の粘い固体であるが、ケテン量が増加するにつれて、透明から淡黄色、黄色と着色してくる。図7からポリマーの構造はエステル構造であると考えられる。この場合ケテンホモポリマーでも C=C と C=O が交互に開裂して生成するポリエステル型のものと、1750 cm^{-1} 付近にエステルカルボニルの吸収を示すが、その場合には 1670 cm^{-1} 付近に $\text{CH}_2=\text{C}-$ (末端オレフィン) の吸収が生じる。

表4 ケテンと 1,3-ジオキサランのカチオン共重合

全モノマー量：200 mmol, 触媒： BF_3OEt_2 2 mol%,
溶媒： CH_2Cl_2 10 ml, 重合温度：-78℃, 重合時間：40 hr

実験番号	モノマー混合物中の $\text{CH}_2=\text{CO}$ (mol%)	収率 (%)	ポリマー性状*	コポリマー中の $\text{CH}_2=\text{CO}$ (mol%)	交互ユニットに 使われた $\text{CH}_2=\text{CO}$ (mol%)*
KD-1	12	7.8	透明粘体	33	30
KD-2	22	15	↓	38	34
KD-3	33	56	淡黄色粘体	36	35
KD-4	40	84	↓	41	34
KD-5	53	56	↓	52	39
KD-6	60	64	褐色粘体	56	26

* M_n : KD-3: 1950, KD-5: 2290 (ベンゼン中, VPO 法による)

** NMR から計算。

図7 ケテンと 1,3-ジオキサランのカチオン共重合体のIRスペクトル

図8 ケテンと 1,3-ジオキサランのカチオン共重合体のNMRスペクトル

溶媒：ベンゼン (60℃)

しかし図7には 1670 cm^{-1} 付近には吸収がみられないことから、1744 cm^{-1} の吸収はケテンと DOL が結合して初めて生ずるエステルの吸収であることがわかる。

図8に示した NMR スペクトルは複雑な図であるが、大きく分

図9 ケテンとエピクロルヒドリンのカチオン共重合体の IR スペクトル

図10 ケテンとエピクロルヒドリンのカチオン共重合体の NMR スペクトル

溶媒：クロロホルム (76°C)

ように帰属してポリマー組成を計算すると、塩素分析の結果とほぼ一致する。

この場合もコポリマーの構造は、 $\left[(\text{OCH}-\text{CH}_2)_m - \text{CH}_2\text{CO} \right]_n$ で表わされる。

なお、ベンゼンまたはエチルエーテル溶媒で BF_3OEt_2 により、ケテンとエピクロルヒドリンから γ -クロルメチル- γ -ブチロラクトンが収率約 10% で生成することはすでに報告されている⁹⁾。

9) Grigsby, U. S. P., 2443351; Chem. Abst., 42, 7324(1948).

10) 岩倉義男, 化学と工業, 9, 159 (1956).

表7 ケテンとテトラヒドロフラン(THF), 3,3-ビスクロルメチルオキシセタン (BCMO) との共重合の試み

触媒: BF_3OEt_2 (全モノマーに対し 1 mol%), 溶媒: CH_2Cl_2 10 ml, 温度: -78°C , 時間: KT 系: 44 hr, KB 系: 16 hr

実験番号	$\text{CH}_2=\text{CO}$ (mmol)	モノマー 混合物中の モノマー (mol%)	メタノール不溶物		ポリマー 性	状
			(g)	(%)		
KT-1	49	THF	29	コン跡		
KT-2	39	"	54	"		
KT-3	49	"	62	"		
KB-1	84	BCMO	20	0.19	1.8	白色粉末
KB-2	65	"	25	0.14	2.3	"
KB-3	40	"	35	0.05	1.0	"
KB-4	21	"	50	0.25	5.9	"
KB-5	21	"	67	1.39	19	"

3.2.4 ケテンとその他の環状エーテルとの共重合の試み ケテンと4員環あるいは5員環エーテルとの共重合の試みを表7に示す。

ケテンとテトラヒドロフランの場合、メタノール不溶物としては、コン跡のポリケテンしか得られなかった。ケテンとテトラヒドロフランの反応で、 ϵ -カプロラクトンが生成するという報告⁹⁾があり、またそれに反対する意見¹⁰⁾も出ているが、本実験では、ガスクロマトグラフィーによる分析で ϵ -カプロラクトンの存在を確認することができなかった。

また、ケテンと 3,3-ビスクロルメチルオキシセタン (BCMO) の場合にもコポリマーは得られず、低収率で生成した白色粉末の IR は、BCMO ホモポリマーのそれに一致した。

3.2.5 ケテンと $\text{C}=\text{C}$ 二重結合をもつ化合物との共重合の試み ケテンと 1,1-ジフェニルエチレンおよびトランススチルベンの重合では、モノマーの溶媒への溶解性が悪く、白濁した状態で行なった。

得られた重合物の IR 図は、フェニル核の吸収を含まず、ケテンのホモポリマーであると考えられる。

3.2.6 カチオン共重合の考察 以上、各種モノマーを用いてケテンの共重合を試みたが、カチオン重合ではモノマーがベンズアルデヒド、1,3-ジオキサラン、エピクロルヒドリンの場合に共重合し、交互性はこの順に減少するが、かなり交互性のよい共重合体を生じている。

ケテンの重合はアシルカルボニウムイオン $\sim\text{CH}_2\text{C}^+=\text{O}$ で生長すると考えられている⁹⁾。したがって次の重合スキームが考えられる。

これらのモノマーの生長末端は、ベンズアルデヒドの場合に

は $\text{-O}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$ でベンゼン核との共鳴安定化, 1,3-ジオキソランの場合

合には $\text{-O}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{-O}^\oplus=\text{CH}_2$ で安定化するため, 普通のビニルモノマーに比べて安定なカルボニウムイオンと考えられ, ケテンの安定なアシルカルボニウムイオンと交互生長して共重合が可能であるが, これに対してオキシニウム型で生長すると考えられる THF や BCMO とケテンは共重合せず, テトラヒドロフランの場合にはコン跡のポリケテン, BCMO の場合には低収率で BCMO のホモポリマーが得られるにすぎず, この場合にもオキシニウムイオンとカルボニウムイオンの交互生長が起こっていないことがわかる。一方, ケテンと $\text{C}=\text{C}$ 二重結合をもつ化合物との共重合ではランダムコポリマーは得られず, 1,1-ジフェニルエチレン, トランススチレンいずれの場合にもケテンのホモポリマーが得られた。スチレンとの共重合では¹¹⁾, やはりコポリマーは得られず, スチレンのホモポリマーが得られた。

上述のように, ケテンはカルボニウムイオン型で生長するビニ

ルモノマーとも共重合せず, またオキシニウムイオン型で生長するモノマーとも共重合しないが, ベンズアルデヒド, 1,3-ジオキソラン, エピクロルヒドリンと低分子量ながら共重合することがわかった。

著者らは, 環状ホルマールや3員環オキシドがビニルモノマーとも環状エーテルともカチオン共重合することから, これらのモノマーの生長末端はカルボニウムイオン性とオキシニウムイオン性をもった中間的な形であると考えてきたが¹²⁾, ケテンとの共重合の上述の結果もこの考え方を支持するものである。

この考え方によれば, ケテンの生長末端もカルボニウムイオン性とオキシニウムイオン性をもった中間的な形であると考えられるが, ケテンがビニルモノマーとも4員環以上の環状エーテルとも共重合しない理由は明らかではない。

また, ケテンとベンズアルデヒドが, アニオン重合によってもカチオン重合によっても, ほとんど同一の交互共重合体を生成することは興味ある事実であろう。

- 12) Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada, S. Iwatsuki, *J. Polymer Sci., A-1*, 4, 2121 (1966).

11) 山下雄也, 内川昭彦, 未発表データ。

無水亜硫酸と塩化ビニルの放射線共重合^{*1}

(昭和42年7月22日受理)

鈴木 博・伊藤 政幸・九里 善一郎^{*2}

塩化ビニルと無水亜硫酸 (SO_2) との混合物を γ 線により, 室温から -196°C の範囲の種々の温度で共重合反応を行なった。

室温および -78°C での液相重合では収率は線量率の1乗に比例し, ジフェニルピクリルヒドラジルの重合禁止剤により重合が禁止される。

生成ポリスルホンの組成は温度に依存し, 室温では塩化ビニルと無水亜硫酸の比は 3.6:1 であり, -78°C ではほぼ 1:1 の交互共重合物である。

収率の無水亜硫酸モル濃度依存性は, 室温では無水亜硫酸モル濃度の低い方で最大になり, -78°C では逆に無水亜硫酸モル濃度の高い方で最大となる。

-196°C の固相重合では収率は非常に少ない。

なお収率の最大値は -60°C 付近であった。

1 緒 言

周知のように無水亜硫酸は多くのモノマーと交互共重合物を作る。得られるポリスルホンの組成は 1:1 のものが多いが, イソプテンでは液相でイソプテン対 SO_2 比 1:1, 固相で 3:2 のポリスルホンを生ずる¹⁾。またスチレン²⁾ および塩化ビニル^{2,3)} では室温で 2:1 のものが低温では 1:1 のポリスルホンに変化することが知られている。

著者らは放射線を用いて塩化ビニルの系についてさらに詳細に調べたところ, ポリスルホンの組成比は室温では 3.6:1 のものが得られ, 低温にいくに従い連続的に変化して 1:1 のものに近づくことを見出したので, 重合温度, 混合比に対する重合収率の関係をあわせてそれらの結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

無水亜硫酸は市販品を液体窒素浴を用い脱空気を行なった後, 前後留分を除き, 五酸化リンで脱水しガス貯めに貯蔵した。

塩化ビニルは無水亜硫酸と同様に脱空気を行ない, 前後留分を除き, 脱水しガス貯めに貯蔵した。

その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 実験方法

内容積約 10 ml のガラス製アンプルを真空ラインにつなぎ, ここにガス貯めより無水亜硫酸および塩化ビニルを液体窒素浴を用

*1 本報を「無水亜硫酸中における放射線重合(第9報)」とする。

*2 Hiroshi SUZUKI, Masayuki ITO, Zenichiro KURI 名古屋大学工学部合成化学教室: 名古屋市千種区不老町。

1) 伊藤, 九里, 工化, 69, 2009 (1966)。

2) J. Herz, D. Hummel, C. Schneider, *Makromol. Chem.*, 64, 95 (1963)。

3) C. S. Marvel, F. J. Glavis, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2622 (1938)。