(日本化学会誌, 1974, (12), p. 2425~2427)

アセトアルデヒドの鎖状オリゴマー

(1974年5月30日受理)

山本 襄・山下 岩男*

トリエチルアルミニウム- γ -メチルチオブタノール系 (1:1, 1:3) 触媒によるアセトアルデヒドの重合を行なった。

-78°C での重合では, 1:1 触媒により結晶性ポリマーと非晶性ポリマーが得られるのに対し, 1:3 触媒では結晶性ポリマーとともに鎖状オリゴマーが得られた。トリエチルアルミニウム- α -エチル- γ -メチルチオブタノール系触媒を用いても同様な結果が得られた。一方, 1:3 触媒による天井温度近くでの塊状重合においては, 石油エーテル可溶の鎖状オリゴマー ($MW < 2500$) のみが生成した。末端基は主としてアセチル基およびエトキシ基であり, また, 触媒からの γ -チオブトキシ基を一部含むことが IR, NMR 分析などからわかった。また, 副生成物は酢酸エチルであった。これらの結果から, 重合および連鎖移動の機構が考察された。

1 緒 言

有機アルミニウム化合物によるアセトアルデヒド重合の機構については, 配位アニオン機構¹⁾および配位カチオン機構²⁾が提案されている。一般にポリマーやオリゴマーの末端基の分析は機構を解明する上で重要と考えられるが, アルデヒド重合の場合, ポリマーの不安定性のため, また, 結晶性ポリマーについては不溶性のため, 十分な研究は行われていない。古川らはエステル末端を含むポリマーの生成を示唆し, また, Vogl は高温でポリアセトアルデヒドの不安定部分を分解すると後に安定なエステル末端をもつポリマーが残ることを報告している³⁾。しかしながら安定な鎖状オリゴマーを合成し, 詳細にその末端基を分析した例は見あたらない。著者は, トリエチルアルミニウム-含硫黄アルコール (1:3) 系触媒を用いた天井温度に近い温度での重合で, 安定な鎖状オリゴマーが選択的に得られることを見いだすとともにこのオリゴマーが, エステル末端基およびアルコキシ末端基をもつことを確認したので報告する。あわせて重合連鎖移動について若干の考察を行なう。

2 実 験

2.1 試 薬

アセトアルデヒドは蒸留精製したパラアルデヒドを硫酸銅の存在下で加熱分解して得たものを一度真空蒸留し⁴⁾, 合成ゼオライト F-9 上で1週間放置したのち, 使用前再蒸留して用いた。

トルエンはナトリウムの存在下蒸留したのち, 合成ゼオライト

上で乾燥した。他の溶剤は常法で乾燥, 蒸留して用いた。

トリエチルアルミニウムは窒素中で蒸留した。 α -エチル- γ -メチルチオブタノール ($\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$), および γ -メチルチオブタノール ($\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) は β -メチルチオブチルアルデヒドをそれぞれ, トリエチルアルミニウム, リチウムアルミニウムヒドライドで還元して得た⁵⁾。

トリエチルアルミニウム-含硫黄アルコール系触媒はトルエン中で両成分を窒素気流中, 2時間還流して反応させ, 24時間以上放置後用いた。

2.2 重合方法と生成物の分別

減圧加熱下で十分乾燥した重合管⁶⁾にモノマーを蒸留仕込みし, 乾燥窒素で置換し, 重合温度に冷却したのち, 1 mol % の触媒溶液を注射器で添加した。一定時間後, 大量の石油エーテルを加え, 可溶部と不溶部に分別した。可溶部は未反応モノマー, エステル, オリゴマーなどを含んでいる。水流ポンプ減圧下で溶剤, モノマー, 低沸点の副生成物 (酢酸エチル) を留去すると, 液状のオリゴマーが残る。オリゴマー中に少量含まれる酢酸エチルおよび含硫黄エステルを完全に除去するため, n -ペンタンに溶解し, -78°C に冷却して再沈殿させたのち, さらに常温 1 mmHg 減圧下で低沸点物を留去する方法をくり返し行なって精製した。

石油エーテル不溶のポリマーはさらにエチルエーテル可溶部 (非晶性, メタノール可溶) と不溶部 (結晶性, クロロホルムを含む通常の有機溶剤に不溶) に分別した。

2.3 測 定

IR スペクトルは四塩化炭素溶液について日本分光 IR-G 分光光度計を用いて測定した。NMR スペクトルは四塩化炭素溶液 (10%) については常温で, テトラクロロエタン溶液については 100°C で, 日本電子 PS-100 型 NMR 分光計を用いて測定した。

分子量はベンゼン中, 45°C でクナウアー VPO 測定装置を用い

5) N. Yamamoto, I. Yamashita, *Polym. J.*, 6, No. 1 掲載予定 (1975).

6) N. Yamamoto, I. Yamashita, *ibid.*, 3, 698 (1972).

* 大阪工業技術試験所, 563 池田市緑ヶ丘

- 1) J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, *Makromol. Chem.*, 37, 149 (1960); 44/46, 398 (1961); 82, 32 (1965).
- 2) H. Tani, *Advan. Polym. Sci.*, 11, 57 (1973).
- 3) O. Vogl, *J. Polym. Sci., A*, 2, 4621 (1964).
- 4) J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujii, A. Kawasaki, T. Tatano, *Makromol. Chem.*, 33, 32 (1959).

て測定した。

3 結果と考察

-78°Cでの重合結果、および天井温度付近の温度での重合結果をそれぞれ表1, 2に示す。トリエチルアルミニウム-含硫黄アルコール (1:1) 系では結晶性ポリマーとともに石油エーテル不溶、エチルエーテル、メタノール可溶の非晶性ポリマーが得られる。この結果は、古川らにより報告された他のトリエチルアルミニウム-アルコール系 (1:1) 触媒による重合の結果と一致している⁷⁾。一方、トリエチルアルミニウム-含硫黄アルコール (1:3) 系では非晶性ポリマーは得られず、結晶性ポリマーとともに、石油エーテル可溶の液状オリゴマーが生成する。とくに分子量の低いもの ($MW < 1000$) は -50°C においても可溶である。

このオリゴマーはポリマーよりも室温ではるかに安定であり、0°C で長期間分解することなく保存できる。IR スペクトル, NMR スペクトル, S 含量分析などから、水酸基末端はなく、アセチル基、エトキシ基、および少量の含硫黄アルコキシ基などの末端を含むことがわかった。図1に示すように IR スペクトルにおいて 1735 cm^{-1} にエステルカルボニルの 1240 cm^{-1} にエステル結合の伸縮振動に基づく強い吸収が認められる。エーテル領域の吸収は非晶性ポリマーのそれと一致している。エステル基による吸収は重合度の増加とともに減少し、末端であることを示している。

Table 1 Polymerization of acetaldehyde by AlEt_3 -sulfur containing alcohol catalysts^{a)}

Catalysts	Yield of product (%)			
	Total	I ^{d)}	II ^{e)}	III ^{f)}
A 1:1 ^{b)}	20	0	6	14
A 1:3	57	26 ^{g)}	0	31
B 1:1 ^{c)}	91	0	28	63
B 1:3	63	18	0	45

a) Bulk polymerization; monomer 5 g; catalyst 1 mol %; temp. -78°C; time 24 hrs.

b) A: AlEt_3 - γ -methylthiobutanol.

c) B: AlEt_3 - α -ethyl- γ -methylthiobutanol.

d) Oligomer; petroleum-ether soluble fraction.

e) Amorphous polymer; petroleum-ether insoluble, ethyl ether soluble fraction.

f) Crystalline polymer; ethyl ether insoluble (chloroform insoluble) fraction.

g) MW 2180 (by VPO), S content 0.72%.

Table 2 Oligomerization of acetaldehyde by AlEt_3 - γ -methyl-thiobutanol (1:3) catalyst^{a)}

Polymerization temperature (°C)	Yield of product (%)			
	Total	I (MW) ^{c)}	II	III
-50	64	56 (2200)	0	8
-45	51	50 (1800)	0	1
-45 ^{b)}	58	53 (1900)	0	3
-40	40	40 (1400)	0	0

a) Bulk polymerization; monomer 5 g; catalyst 1 mol %; time 48 hrs.

b) Contains 0.1 mol % 8-diazabicyclo[5,4]undecene-7.

c) MW by VPO.

7) J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, *J. Polym. Sci., C*, **4**, 281 (1963).

また、オリゴマーはSを含んでおり、触媒の切片が一部ポリマー中に移行したことを示している。図2にオリゴマーのNMRスペクトルを、表3に各ピークの帰属を示した。主鎖のメチンプロトン (5 ppm 付近)、メチルプロトン (1.25 ppm 付近) のピークの他に末端のアセチル基のメチルプロトン (2.02 ppm)、末端のエトキシ基のプロトン (1.16 ppm および 3.47 ppm 付近) によるピークが認められる。一方の末端をアセチル基、他の末端をエトキシ基と仮定して、4.9 ppm の主鎖メチンプロトンの強度と、2.02 ppm のアセチル基の強度の比から計算した分子量値は、VPO による分子量値とほぼ一致した値が得られた。たとえば、石油エー

Fig. 1 IR spectrum of the linear oligomer of acetaldehyde

Fig. 2 NMR spectrum of the linear oligomer of acetaldehyde

Table 3 Assignment of NMR spectrum of acetaldehyde oligomer

(ppm)	Assignment	
5.75~6.15 m	$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{O}-$	(End group)
4.6~5.15 m	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{O}-$	(Main chain)
3.3~3.64 q	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}- + \text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	(End group)
2.6~2.8 m	$\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	(End group)
2.02 s	$\text{CH}_3\text{COO}- + \text{CH}_3\text{S}-$	(End group)
1.55~1.80 m	$\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	(End group)
1.24~1.44 d	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{O}-$	(Main chain)
1.08~1.22 t	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$	(End group)

CCl_4 solution (10%); room temperature; standard, tetramethylsilane.

テルに -50°C で可溶 (-78°C で不溶) の低分子量オリゴマーの分子量は VPO 法で 410, NMR 法で 390 であった。この誤差は、一方の末端としてエトキシ基のほかに少量の γ -メチルチオブトキシ基を含むことによるものと考えられる。以上の実験事実からオリゴマーの構造式は、次式で表わされる。

天井温度 (約 -40°C) での重合においては選択的にオリゴマーが得られるが、そのほかに副生成物として、酢酸エチルが生成することが減圧留出物の IR および NMR スペクトルにより確認された。

重合上限温度付近で二量体エステルが生成することは、トリエチルアルミニウム- γ -ブチルアルコール (1:1) 系触媒による含硫黄アルデヒドの重合の場合と同様な結果である⁹⁾。また、モノマー中に強塩基である 8-ジアザビシクロ[5,4]ウンデセン-7 を少量添加した系についても同様な結果が得られた。

トリエチルアルミニウム-含硫黄アルコール 1:3 系触媒は、トリエチルアルミニウム-エタノール系と同様に、触媒両成分の反応によりアルミニウムトリアルコキドが、同じく 1:1 系触媒はジエチルアルミニウムモノアルコキドが生成する⁹⁾。 -78°C での重合で、1:1 触媒ではポリマーのみが生成するのに対して、1:3 触媒では、ポリマーとオリゴマーが生成すること、およびオリゴマーの一方の末端基がエステルであることは、ともに配位アニオン機構による連鎖移動⁹⁾で説明できる。

すなわち、連鎖移動は、次式のように、Al に配位したモノマ

ーへの成長鎖からの H^- の移動により起こると説明されている⁹⁾、Al 近傍に S 原子が存在し得る場合には、S 原子が Al に配位し、Al の電子密度を増加させ、その結果、Al-O 結合の解離および H^- の遊離を促進して、連鎖移動を起こしやすくするものと考えられる。

したがって、1:1 系触媒によるアセトアルデヒドの重合の場合には、一度アルコキシ移行により重合が開始され、生長が進むと Al の近傍には、エチル基および成長鎖のみで S 原子がなくなるため、連鎖移動は起こり難く、成長が優先してポリマーのみが生成する。

1:3 系触媒では、トリエチルアルミニウム-エタノール (1:3) 系と同様に、1 個のアルコキシ基のみで重合が開始すると仮定すると、重合が進んだ時点でもつねに 2 個の含硫黄アルコキシ基の S 原子が残っているため、これらの S 原子の Al への配位が持続されて連鎖移動が起こりやすく、ポリマーのほかにオリゴマーが多量に生成するものと考えられる。

他方、含硫黄アルデヒドをモノマーとする重合の場合には、Al の近傍につねに配位し得る成長鎖の S 原子が存在するため、トリエチルアルミニウム- γ -ブチルアルコール (1:1~1:3) 系触媒を用いても、連鎖移動による鎖状オリゴマーが得られている⁹⁾。

なお、本報の実験範囲では、水酸基末端をもつオリゴマーは見いだすことができなかった。それゆえ、微量の水から生成するプロトンによる開始を考えることは困難である。

Linear Oligomers of Acetaldehyde

Noboru YAMAMOTO and Iwao YAMASHITA

Government Industrial Research Institute, Osaka;
Midorigaoka, Ikeda-shi 563 Japan

In order to elucidate the mechanism of aldehyde polymerization catalyzed by organoaluminum compounds, the polymerization of acetaldehyde catalyzed by triethylaluminum- γ -methylthiobutanol (1:1 or 1:3) was examined. In the polymerization (1:1 catalyst) at -78°C , a mixture of the crystalline and amorphous polymers was obtained. Whereas in the polymerization (1:3 catalyst) a mixture of the linear oligomers together with the crystalline polymer was obtained. In the bulk polymerization (1:3 catalyst) at -40°C , only a mixture of the linear oligomers was formed (Table 2). The oligomer mixture (MW 2500, by VPO) was a liquid or a semisolid, which was soluble in common organic solvents including aliphatic hydrocarbons and more stable than the polymer.

IR and NMR analyses showed that the end groups of the oligomer consisted of acetyl group, ethoxy group, as well as γ -methylthiobutoxy group but not hydroxyl group (Fig. 1 and 2). These observations were explained in terms of coordinated anionic propagation and chain transfer.