

ニトロ基を含むポリエーテルに関する研究 (第3報)

—グリシジルナイトレートのカチオン開環重合の反応性—

阿部 さつき・難波 桂芳

グリシジルナイトレート (以下 GN と略す) の塩基性度を赤外吸収スペクトル法により測定した。グリシジルナイトレートの  $pK_b$  は 8.84<sup>2)</sup> でエピクロロヒドリンと同値、このことはエポキシ環上の  $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$  基がエーテル酸素の塩基性度を  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  基と同一程度低下させていることを示している。BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> 触媒による環状エーテルとの共重合の組合せ、GN-PO, GN-THF, GN-TO について共重合反応性 ( $1/r_1$ ) とモノマーの塩基性度との間に相関関係をもつことがわかった。

1. 緒 論

著者らはグリシジルナイトレート ( $\text{CH}_2-\text{CHONO}_2$ )



の重合に関する研究を行い、いくつかの知見を得てきた。すなわち、グリシジルナイトレート (GN) と他の環状エーテルとのカチオン共重合<sup>1)</sup>を行なって有効な触媒の探索、モノマーの選択およびモノマーの反応性などを求めてカチオン開環重合の可能性を検討した。さらに GN とスチレンとの共重合<sup>2)</sup>から GN の生長末端活性種がオキソニウムイオンであるかそれともカルボニウムイオンであるかを検討した。

本研究は GN の塩基性度を Gordy らの赤外吸収スペクトル法により求め、これと共重合反応性比との関係から、開環重合反応性の支配因子について検討した。

2. 実 験

2-1 GN の塩基性度の測定

2-1-1 試 薬

メタノール-*d* (以下 MeOD と略す) は昭和電工 (株) 製のもの (純度 99.0 mol %) をそのまま使用した。GN は十分脱水したのち蒸留して使用した。溶媒は常法により精製して使用した。

2-1-2 測定法

共栓メスフラスコに環状エーテルを一定量秤量し、それに MeOD を滴下し、重量を測定して溶媒を加えて各濃度の試料を作った。赤外分光器は日本分光 (株) のモデル DS-402G を使用した。使ったセルの厚さは

0.2mm である。

3. 結果および考察

3-1 GN の塩基性度 ( $pK_b$ )

環状エーテルの塩基性度は環状エーテルがカチオン活性末端を攻撃する生長反応において重要な役割もっていることが示唆されている。しかしそのエーテル類の塩基性に関する研究が少ない。殊に環状エーテル類は一般にエーテル酸素のプロトン親和力が小さいため指示薬法によっては測定が不可能で、したがって物理化学的方法により測定されることになる。

Gordy ら<sup>3)</sup> は赤外吸収スペクトル法によりプロトン親和力をもつ化合物とアルコールとの間に形成される水素結合の強さを、プロトンを供給するアルコールの酸素-水素結合の伸縮振動の変化量 ( $\Delta\mu$ ) から測定して、これが化合物のプロトン親和力すなわち塩基性度に対応するものとしてつぎの実験式を提出した。

$$\Delta\mu = 0.0147 \log Kb + 0.194 \quad (1)$$

ただし、 $\Delta\mu$ ;  $\nu_{OD}$  の変化量、 $Kb$ ; 化合物の塩基性度を示す。

岩月<sup>4)</sup> らは Gordy らの方法をさらに発展させて、環状エーテル類の塩基性度を測定した。

その外、環状エーテル類のプロトン親和力の測定法としては熱量測定法<sup>5)</sup>、ガスクロマトグラフィー<sup>6)</sup> による測定、NMR 分光計<sup>7)</sup> の使用および紫外吸収スペクトル法<sup>8)</sup> などがあるが、本研究では赤外吸収スペクトル法により GN の塩基性度を測定した。O-D の供給体としては MeOD を使用し、溶媒としてはベンゼン (Bz) を用いた。基準の  $\nu_{OD}$  は MeOD-Bz 溶液を測定してそれとした。図 1 に MeOD-Bz 溶液の基準  $\nu_{OD}$  と GN-MeOD の  $\nu_{OD}$  の測定結果を示

昭和48年9月10日受理  
 京大工学部反応化学科  
 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

す。また、基準の  $\nu_{OD}$  と GN 溶液の  $\nu_{OD}$  について MeOD の濃度を種々変えて測定してみたがほとんど  $\nu_{OD}$  の位置に変化は認められなかった。ベンゼン量の効果も図 1 につけ加えて示した。

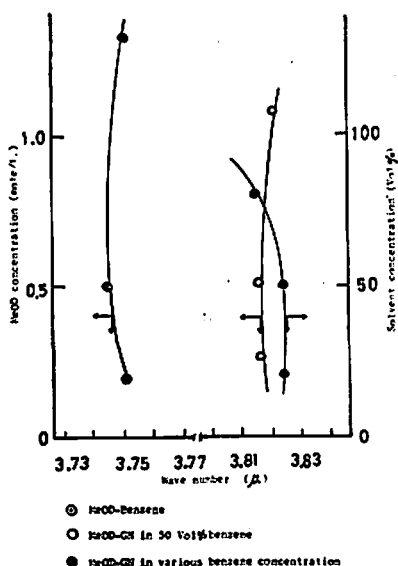


Fig. 1  $\nu_{OD}$  and MeOD concentration in MeOD-GN solution and solvent effect in MeOD-GN-Benzene solution

図 1 において、MeOD の濃度 0.1 mol/l における GN の  $\nu_{OD}$  と基準の  $\nu_{OD}$  との差  $\Delta\mu$  を求め、(1) 式によって GN の pKb を計算した。その結果を表 1 に示す。

Table 1 The Basicity of GN

Compound	CH <sub>2</sub> OD Position ( $\mu$ )	Shift value ( $\mu$ )	pKb
Benzene	3.75	Reference	—
GN	3.818	0.064	0.84

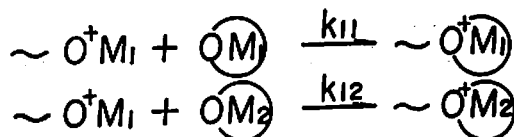
GN の pKb は 8.84 でありエピクロロヒドリン ( $\text{CH}_2\text{-CHCH}_2\text{Cl}$ ) の pKb<sup>1)</sup> と同値であることがわ

かった。このことはエピクロロヒドリンの  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  基と GN の  $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$  基とはエーテル酸素の塩基性を同程度低下させていることを意味している。

### 3-2 反応性比と塩基性度との関係

上で求めた GN の塩基性度を含めモノマーの塩基性度 pKb と文献<sup>1)</sup>で著者らが算出した他の環状エーテル、プロピレンオキシド (以下 PO と略す)、テトラヒドロフラン (THF と略す) およびトリオキサソ (TO と略す) の共重合反応性との関係を考察する。

ここで、モノマーの相対的反応性は GN を  $M_1$  としたカチオン共重合のモノマー反応性比  $r_1$  の逆数を採用した。すなわち GN の生長末端を  $M_1$  の GN が求核攻撃する反応速度と第 2 のモノマー  $M_2$  が攻撃する反応速度との比、 $k_{12}/k_{11}$  ( $=1/r_1$ ) を反応性の尺度とした。



$1/r_1$  と塩基性度 pKb との関係を図 2 に示した。

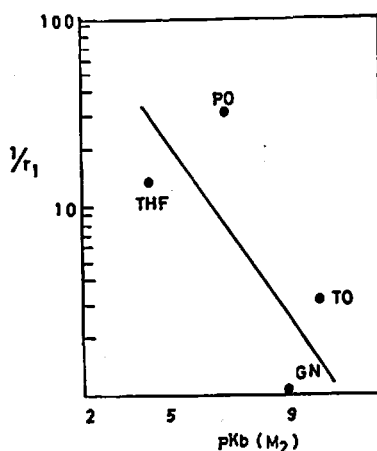


Fig. 2 Relative reactivity toward glycidyl nitrate cation end  $M_1^+$  (PO; Propylene Oxide, THF; Tetrahydrofran, TO; Trioxane)

実験数が少ないので確定的なことは言えないが、図 2 から両者の間には相関関係が成立している。環状エーテルの塩基性度が大きい程、反応性は大きくなり、カチオン活性末端 (オキソニウムイオン) にモノマーが求核的攻撃をするとき、モノマーの塩基性度がその反応を支配する有力な因子となっていることがわかる。しかしながら良好な直線性が得られなかったのは塩基性度の外に青木、大津<sup>10)</sup>らが示した環の“ひずみ”の項も反応を支配しているためと考える。

なお、青木らはカチオン共重合反応性をモノマーの塩基性度とモノマーのひずみの二つの項を用いて整理し実験式を示した。さらに鍵谷<sup>11)</sup>らは青木らの式に反応論的な意味づけを行なった。

### 文 献

- 1) S. Abe, M. Ito, K. Namba, Makromol. Chem. 134, 121 (1970)

- 2) S. Abe, M. Ito, K. Namba, *ibid* in press
- 3) W. Gordy, S. C. Stanford, *J. Chem. Phys.*, 7, 93 (1939); 8, 170 (1940); 10, 204, 215 (1941)
- 4) 岩月, 滝川, 岡田, 山下, 石井, *工化誌*, 67, 1236 (1964)
- 5) S. Searles, M. Tames, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3704 (1951)
- 6) *ibid*, 75, 2775 (1953)
- 7) W. G. Palerson, D. M. Cameron, *Canad. J. Chem.* 41, 198 (1963)
- 8) R. Kaiser, *ibid.* 41, 430 (1963)
- 9) B. B. Bhowmik, S. Basu, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 813 (1963)
- 10) S. Aoki, Y. Harita, Y. Yamashita, H. Mandai, T. Otsu, *J. Polym. Sci.*, A-1 6, 2585 (1968)
- 11) T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue, *Polymer J.*, 321 (1970)

---

**Investigations on Polyethers Containing Nitro-groups III**  
**Reactivity on the Cationic Copolymerization of Glycidyl Nitrate**

by S. Abe and K. Namba

The Basicity of glycidyl nitrate (GN) was measured by IR spectrometer.  $pK_b$  of glycidyl nitrate was 8.84, the same value as epichlorohydrin. This fact points out that  $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$  group on the epoxy ring decreases the basicity of oxygen in ether group as the same degree as  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  group.

The cationic copolymerization parameters of GN with other cyclic ethers, such as propylene oxide, tetrahydrofuran, and trioxane were correlated with the basicity of comonomers.

(Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering,  
University of Tokyo, Tokyo)