立体規則性重合の制御の限界 と未知の構造

—立体規則性の概念の拡張より—

山 田 英*

1. 緒 言

ここでは規則性高分子の configuration に関して述べる。まず立体規則性の概念を拡張して, *iso*, *syndio* の sequence の長さ分布に規則性を持たす概念を設定し, その構造に共通な法則を確立し規則性高分子から完全ランダム構造に至るまでの橋かけを行なおうとする新しい characterizatoion でありまた試みである。高分子の複雑な構造を集団として捕える考え方は高分子化学の発展過程を背景とし現在の主流をなしている¹⁴⁾。その流れは立体規則性重合にも及び, 笹野・古川は確率過程論としてすぐれた解説をした¹⁵⁾。著者の論法は少なくとも当初これらの確率, 統計論とは独立であり, Bovey⁵⁾, Miller⁷⁾の簡単な characterization を含めて関係はない。著者は, しかし, 確率統計論的取扱を否定はしない。この講座以後のいずれかの機会に確率統計論と結果が一致する場合, 誤りを指摘する場合, single parameter 理論との関連性の方向に展開する予定である。

後半に付した未知の構造に関する内容は同じく立体規則性の概念を拡張したものであり, 規則性高分子の命名法とともに講演¹⁾した内容の一部に現在までの知見を加えたものである。

2. 立体規則性高分子に関する法則性²⁾

ここでは炭素の四面体不斉に基づく線状規則性高分子を取り扱う。*iso*, *syndio* の sequence の長さをモノマー単位で表し n_i , n_s とするとき, “法則” の結論は (1), (1') 式の関係で sequence は相互に一定の関係を保つことを示すものである。

$$(n_i - 2 - c_i) = \frac{A}{(n_s - 2 - c_s)^B} \quad (1)$$

$$(n_s - 2 - c_s) = \frac{A^{\frac{1}{B}}}{(n_i - 2 - c_i)^{\frac{1}{B}}} \quad (1')$$

* Akira YAMADA 理化学研究所研究員・工博
Controllable Limit for Stereoregular Polymerization and Unknown Configuration

定数 A , B はともに大きいとき, *iso* 重合が優先する意味で priority const., そのうち A (または B) は, 時として penultimate 効果を表す。 c_i , c_s はモノマーに固有のもので, 一般に 0 とおいて上式は近似になりたつ。 $c_i=1$ のとき左辺は (n_i-3) となり n_i は 3 以下の長さをとらないことを意味する。ここでは C を restriction const. と仮称しておく。(1) 式で $B=0$ のとき n_i は n_s に関係なく変化できる。この場合が後述する線形法則に相当する。一般に $B \neq 0$ のとき n_i と n_s は相関関係を保ち, これを曲線形法則という。(1), (1') 式は線形法則とそれに基づいてつくられた曲線形法則の結果として提出するものであり, いわば sequence length Rule である。

(1) 式は n_i , n_s が実測できるいかなる方法にも適用できるが, 現在のところは NMR が最も的確に n_i , n_s を検知する手段である。またこの法則の誘導に heterotactic の概念^{3)~5)}を使用し, triad の存在分率 P_i , P_h , P_s を補助手段として法則の表現の一部に利用する。さらに法則の証明には, NMR の実測値を用いる。このような理由により, この法則は NMR のデータの解説法, 評価法ともなる。以下に法則の設定から述べる。

2-1. 線形法則の設定

まず従来の規則性の概念を拡張することより始める。

$$\cdots n_i n_s n_i n_s n_i n_s \cdots \quad (2)$$

(2) のような一定の長さの sequence のくり返して生ずる構造は新しい規則性にあるとする。 n_i と n_s の結合する部分に hetero 単位 (DDL, DLL, LLD, LDD) が入ることは避けられない。一般には $n_h > 3$ の長さとして入る可能性があるかもしれないが, ここでは最小の長さ ($n_h=3$) と限定しておく。(2) の構造でたとえば一定の n_s に対して n_i の長さの変化を $n_h=3$ の条件の下で configuration を組み立てると第 1 表の *iso*-Line-Rule に示した様に P_{triad} は sequence の長さで表現できることが解る。

第 1 表の *iso* Rule では $n=n_i$, $m=n_s-2$, *syndio* Rule では $m=n_s$, $n=n_i-2$ であるから一般式 I_m と

第 1 表 線形法則の設定

Line Rule No.	Configuration	P_i	P_h	P_s
I 0	$-D_n L_n -$	$(n-2)/n$	$2/n$	
I 1	$-D_n L D_n L -$	$(n-2)/(n+1)$	$2/(n+1)$	$1/(n+1)$
I 2	$-D_n L D L D L -$	$(n-2)/(n+2)$	$2/(n+2)$	$2/(n+2)$
I 3	$-D_n L D L D L D L -$	$(n-2)/(n+3)$	$2/(n+3)$	$3/(n+3)$
I m	$-D_n L D \cdots L D L_n \overbrace{DL \cdots DL}^m -$	$(n-2)/(n+m)$	$2/(n+m)$	$m/(n+m)$
S 0	$-(DL)_{m/2} (LD)_{m/2} -$		$2/m$	$(m-2)/m$
S 1	$-(DL)_{m/2} L (LD)_{m/2} -$	$1/(m+1)$	$2/(m+1)$	$(m-2)/(m+1)$
S 2	$-(DL)_{m/2} LL (LD)_{m/2} -$	$2/(m+2)$	$2/(m+2)$	$(m-2)/(m+2)$
S 3	$-(DL)_{m/2} LLL (LD)_{m/2} -$	$3/(m+3)$	$2/(m+3)$	$(m-2)/(m+3)$
S n	$-(DL)_{m/2} L_n (LD)_{m/2} D_n -$	$n/(m+n)$	$2/(m+n)$	$(m-2)/(m+n)$

S_n はともに (3) 式

$$\left. \begin{aligned} P_i &= \frac{n_i - 2}{n_i + n_s - 2} & (3a) \\ P_h &= \frac{2}{n_i + n_s - 2} & (3b) \\ P_s &= \frac{n_s - 2}{n_i + n_s - 2} & (3c) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

のように P_{triad} を n_i , n_s で表現する式となる。 P_{triad} は $P_i + P_h + P_s = 1$ の関係があり, これを表現する方法は三角座標以外にはなく, 西岡⁶⁾ はすでに使用している。(3) 式を三角座標上に描いたとき第 1 図に示したように [I] と [S] に集る直線群として表現できる。第 1 図は任意な P_{triad} を n_i , n_s で示す Net Rule である。また第 1 図は一方の一定の sequence の長さに対して他の sequence の長さだけが変化する構造を表わすものであり, 直線性を規制する法則を線形法則と名称し, $n_h = 3$ の restriction の下で第 1 表, 第 1 図, (3) 式で定義付けられる。

第 1 図 P_{triad} の三角座標上の線形法則と sequence length

(3a) 式と (3b), (3c) と (3b) 式の比較より n_i , n_s は P_{triad} で表わすことができ,

$$\left. \begin{aligned} n_i &= \frac{2P_i}{P_h} + 2 & (4a) \\ n_s &= \frac{2P_s}{P_h} + 2 & (4b) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(4) 式は (3) 式の別の表現法となる。

2-2. 数平均 Sequence Length

第 1 表の Line Rule (I 0) の代わりに $-D_n L_n -$ の規則性を想定すると $n = (n' + n'')/2$ として P_{triad} が表現される。一般に $-D_n L_n D_n L_n \cdots L_n L_n -$ の規則性高分子のとき n は数平均

$$\bar{n} = \frac{n' + n'' + n''' + \cdots + n^{x'}}{x} \quad (5)$$

$\bar{n}$ で示すことができる。syndio Line Rule の場合も同様である。したがって n_i は $\bar{n}_i$, n_s は $\bar{n}_s$ におきかえて (3), (4) 式は

$$\left. \begin{aligned} P_i &= \frac{\bar{n}_i - 2}{\bar{n}_i + \bar{n}_s - 2} & (6a) \\ P_h &= \frac{2}{\bar{n}_i + \bar{n}_s - 2} & (6b) \\ P_s &= \frac{\bar{n}_s - 2}{\bar{n}_i + \bar{n}_s - 2} & (6c) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\bar{n}_i = \frac{2P_i}{P_h} + 2, \quad \bar{n}_s = \frac{2P_s}{P_h} + 2 \quad (7)$$

(6), (7) 式と表現できる。したがって, 以後特に指定しないかぎり n_i , n_s は数平均を表わすものとする。

例として第 1 表の (S 0) と (S 1) の平均は $\bar{n}_i = 2.5$ であり, これは第 5 図に描いた。同じく (I 1) と (I 2) の平均は $\bar{n}_s = 3.5$ の場合も第 5 図に示した。

(3), (4) 式では n は自然数であり, 第 1 図の直線は点群の連鎖の概念で示されていたが, (6), (7) 式では, 連続線として表現しているものである。また (6), (7) 式は第 1 図の三角座標内を無数の直線群がおおっていることを示す。

2-3. 線形副則

(1) 式で $B = -1$ のとき ($c_i = c_s = 0$, $A = 1$ とする)

$n_i = n_s$ であり, これを Net Rule (3) 式に代入すれば (8) 式となり, 第2図

$$P_i = \frac{n_i - 2}{2n_i - 2}, \quad P_h = \frac{2}{2n_i - 2}, \quad P_s = \frac{n_i - 2}{2n_i - 2} \quad (8)$$

で $n_i = n_s = 2$ すなわち [H] に集合する直線となる。この直線は *hetero line rule* を意味し, また *iso* と *syndio line rule* が1本の高分子を支配する場合に相当する。 n_i と n_s が重合度より十分大きければ両高分子の混合となり, その逆ならば *stereo block* が生成されることを表わしている。一般に

(a): $C_i = C_s = 1$ (b): $C_i = 1, C_s = 2$

第2図 三角座標上の線形副則

$$(n_i - 2 - c_i) = A(n_s - 2 - c_s) \quad (9)$$

の条件を Net Rule (3) 式に代入すれば (10) 式で直線性が表わされる。第2図に $c_i = c_s = 1$ と $c_i = 1, c_s = 2$

$$\left. \begin{aligned} P_i &= \frac{n_i - 2}{(n_i - 2 - c_i)/A + n_i + c_s} \\ P_h &= \frac{2}{(n_i - 2 - c_i)/A + n_i + c_s} \\ P_s &= \frac{n_s - 2}{(n_i - 2 - c_i)/A + n_i + c_s} \end{aligned} \right\} \quad (10a)$$

$$\left. \begin{aligned} P_i &= \frac{A(n_s - 2 - c_s) + c_i}{A(n_s - 2 - c_s) + n_s + c_i} \\ P_h &= \frac{2}{A(n_s - 2 - c_s) + n_s + c_i} \\ P_s &= \frac{n_s - 2}{A(n_s - 2 - c_s) + n_s + c_i} \end{aligned} \right\} \quad (10b)$$

の場合を例として示した。以上より (10) 式で三角座標の頂点を通らない場合を含めて無数の直線群を評価できることがわかった。

(10) 式で評価される実験データは, その触媒に *iso* と *syndio* の両性格を持つ場合に相当するであろう。

2-4. Heterotactic Sequence

前節までの諸式は $n_h = 3$ という制限の下につくられた。一般に $n_h \neq 3$ として変化できる n_h を考慮すれば, (2) の代わりに

$$\cdots n_h n_i n_h n_i n_h n_s n_h n_s \cdots \quad (11)$$

(11)の構造が次の拡張された規則性構造となる。前と同様に P_{triad} を n で表現すると (12) 式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} P_i &= \frac{n_i - 2}{n_i + n_s + 2n_h - 8} \quad (12a) \\ P_h &= \frac{2(n_h - 2)}{n_i + n_s + 2n_h - 8} \quad (12b) \\ P_s &= \frac{n_s - 2}{n_i + n_s + 2n_h - 8} \quad (12c) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

(12) 式で $n_h = 3$ とおけば, 前出 (3) 式となることがわかる。(12) 式の相互の比較により (13), (14) 式を求められ, $n_h = 3$ のとき (13) 式は

$$\left. \begin{aligned} n_i &= \frac{2P_i(n_h - 2)}{P_h} + 2 \quad (13a) \\ n_s &= \frac{2P_s(n_h - 2)}{P_h} + 2 \quad (13b) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} n_h &= \frac{P_h(n_i - 2)}{2P_i} + 2 \quad (P_s > P_i) \quad (14a) \\ n_h &= \frac{P_h(n_s - 2)}{2P_s} + 2 \quad (P_i > P_s) \quad (14b) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

(4) 式と同一であることがわかる。(14) 式で二つの n_h の間に入る n_i と n_s がそれぞれ3であると制限すれば

$$\left. \begin{aligned} n_h &= \frac{P_h}{2P_i} + 2 \quad (15a) \\ n_h &= \frac{P_h}{2P_s} + 2 \quad (15b) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

となり, (4) 式と同一の制限の下における n_h の Net Rule となる。これを第1図に破線で示した。第1図より $P_s > P_i$ のとき (14a) 式を $P_i > P_s$ のとき (14b) 式を使用すべきことがわかる。(12), (13), (14) 式は三つの n の変数を持つため, そのいずれか一つ, または二つの間の比率が決定されなければ第1図のような網状の Net Rule を固定することはできない。 $n_i = n_s = n_h = 3$ の条件はまた $\bar{n}_i = \bar{n}_s = \bar{n}_h = 3$ と等しく, 統計的完全ランダム P_{triad} (0.25, 0.50, 0.25) の点を表わすことを第1図は示している。一般には $\bar{n}_i = \bar{n}_s = \bar{n}_h \neq 3$ であり, また相互に等しくはないはずである。モノマーの種類によって, *iso* または *syndio* 重合しやすさの片寄りがあるはずである。これを補正する定数が前出 (1) 式の c_i, c_s, c_h である。すなわち, 定数 c はモノマーに依存して, 3からの deviation を表わすモノマー単位量である。現在, 定数 c を求める知見はない。したがって $n = 3$ の制限の下で, ある種のモノマーについては, 近似計算になるかも知れないが, (3), (4), (15) 式の使用は許容されるものとする。

2-5. Atactic の概念

n_i, n_s, n_h を (4), (15) 式を用いて $n = 3, 4, 5, 6, 8$ の場合について三角座標上に sequence の等長図形で

第3図 三角座標内の等 sequence zone

示したのが第3図である。 $n=3$ から発する波紋状となる。atactic は各 sequence の長さが短いものであるとすると統計的ランダムな点 ($P_i=P_s=0.25$, $P_h=0.5$) の近傍が atactic という概念で表示される構造を示すことになる。

もし atactic という概念で評価できる高分子があるとすれば、一連の重合条件変化による重合物の P_{triad} は第3図のある六角形内でランダムな位置に散在されるはずであるが、このような例は今までに報告されている NMR のデータの中には見いだされない。このことは、規則性構造から完全にランダムな構造に至る構造の推移に規則性構造で設定した法則を演繹することをあらためて支持するであろう。

2-6. 統計論による Sequence Length との比較

Bovey 流の確率論⁵⁾と Miller⁷⁾ の統計論 (Markov 統計と Bernulli 統計) による sequence length はいずれも同一の (16) 式で示されている ($P_{is}+P_{si}=P_{is}/s=P_{si}/i$, $i+s=1$ $i=\sigma$ ならば)。

$$\left. \begin{aligned} \bar{n}_i &= \frac{1}{1-\sigma} \\ \bar{n}_s &= \frac{1}{\sigma} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Bovey の σ パラメータは DD 連鎖の確率または

第4図 三角座標上の Bovey⁵⁾ と Miller⁷⁾ の sequence length

persistence parameter といわれているが, diad と等価のものにはかならない。それは, 上記三つの sequence length を第4図の三角座標で示せば皆同一の (16) 式で表現されるからである。

さて (16) 式, 第4図の $\bar{n}_i$, $\bar{n}_s$ からではもはや直線法則も曲線法則も成立しないことは明りょうである。

一方統計論の結果でも西岡⁸⁾ による BC parameter (物理定数に支配される) を用いた計算結果は 著者の式による計算値と $\bar{n}_i$, $\bar{n}_s$ においてたいへんよく一致する (第2表)。しかし西岡らの sequence length は著者の計算式 (4), (15) のものよりも 1 だけ平均的に小さい値である。この理由は, 著者の計算式は, モノマー単位数で表わしているのに反し統計論では, 結合の生成回数で表わすために ($n-1$) となるのであろう。McCall ら¹⁸⁾ は同じく統計論より diad (i, s) も使用した (17) 式を求めている。

$$\left. \begin{aligned} \bar{n}_i &= \frac{1-P_i/P_s}{1-s \cdot P_i/i \cdot P_s} \\ \bar{n}_s &= \frac{1-P_i/P_s}{i/s - P_i/P_s} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

ここで $i=P_i+(1/2)P_h$, $s=P_s+(1/2)P_h$ の diad と triad の換算式を代入すれば (18) 式となり, 西岡⁸⁾ の結果

第2表 Sequence Length (L : 西岡ら, n : 山田) の比較 (P_{triad} は西岡ら⁸⁾より)

No.	P_{triad}			西岡ら			山田		
	P_i	P_h	P_s	L_i	L_h	L_s	n_i	n_h	n_s
1	0.90	0.04	0.06	47.1	1.16	3.95	47.0	2.33	5.00
2	0.93	0.04	0.03	47.9	1.27	2.49	48.5	2.66	3.50
3	0.92	0.04	0.04	47.5	1.22	2.99	48.0	2.50	4.00
4	0.41	0.18	0.41	5.55	1.22	5.55	6.55	2.22	6.55
5	0.52	0.15	0.33	7.93	1.18	5.39	8.93	2.23	6.40
6	0.71	0.11	0.18	13.8	1.18	4.27	14.9	2.31	5.27
7	0.83	0.08	0.09	21.8	1.22	3.25	22.8	2.44	4.25
8	0.89	0.04	0.07	45.5	1.14	4.50	46.5	2.39	5.50
9	0.91	0.04	0.07	46.5	1.18	3.50	47.5	2.40	4.50
10	0.92	0.03	0.05	62.3	1.14	4.33	63.3	2.30	5.33

を表わす式となる。

$$\left. \begin{aligned} \bar{n}_i &= \frac{2P_i}{P_h} + 1 & (18a) \\ \bar{n}_s &= \frac{2P_s}{P_h} + 1 & (18b) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

(18) 式は著者の (4) 式より 1 少ない sequence の長さを与えるもので、三角座標では、たとえば第 1 図の、[H] で $\bar{n}_i = \bar{n}_s = 1$ と考えるものである。heterotactic polymer は -DDLLDDLL- の configuration を持つものであり、 $n_i = n_s = 2$ と考えるのが正しい。McCall らの計算は、 $\bar{n}_i$ と $\bar{n}_s$ の総和は重合度に等しいとおく（もちろん統計論でも末端を考慮していないが）仮定上の誤りに基くものであり、また真の sequence の長さをかぞえていないことによるものである。

2-7. 線形法則の適用例

Bovey⁹⁾ による MMA のラジカル重合による P_{triad}

- : ラジカル重合による PMMA (Bovey: *J. Polymer Sci.*, 46, 59 (1960))
- : アニオン重合による PMMA (Braun et al.: *Makromol. Chem.*, 51, 15 (1962))
- ⊙: 電子線照射による *iso*-PMMA の解重合 (Thompson: *J. Polymer Sci.*, B3, 675 (1965))

第 5 図 線形法則の適用例

を第 5 図に示し、(4) 式で n_i , n_s を計算すると第 3 表になる。 n_i は一定で n_s だけが変化している。同様にラジカル重合で *syndio* line rule が適合するのは西岡⁹⁾ の MMA 重合, Walling¹⁰⁾ による MMA の高圧重合である。一般にラジカル重合は低温を除いて *atactic* 重合であるとするのが現在の常識である。それに反してこの諸例が示す結果はきわめて対照的であり、今後重合機構といかに直結して解釈するかは新しい課題である。フリーオン重合の条件下でも *syndio* line rule を適用でき、第 5 図に示した (第 6 図に (1) 式の別の表現を行なった)。

第 3 表 ラジカル重合 PMMA⁹⁾ の Sequence Length の計算結果

重 合 条 件	P_{triad}			$\bar{n}_i$	$\bar{n}_s$
	P_i	P_h	P_s		
-78°C γ -ray	0.048	0.172	0.780	2.56	11.1
0 "	0.075	0.300	0.625	2.50	6.17
50 BPO	0.085	0.315	0.600	2.54	5.81
100 "	0.089	0.375	0.539	2.47	4.88

第 6 図 n -BuLi, n -AmyNa, n -OctK で重合した PMMA¹²⁾ の Sequence length の計算結果

第 4 表 新立体規則性高分子の構造の簡単さの順序 (*: 対掌体が存在するもの)

No.	configuration	最小反復単位	真の基本単位	P_{triad}			他の configuration	最小反復単位	真の基本単位
				P_i	P_h	P_s			
1	-D- (<i>iso</i>)*	1	1	1	...	...			
2	-DL- (<i>syndio</i>)	1	2	...	...	1			
3	-D ₂ L ₂ - (<i>hetero</i>)	2	4	...	1	...			
4	-D ₂ L- *	3	3	...	2/3	1/3	-D ₂ L ₂ DL-	6	6
5	-D ₃ L ₃ -	3	6	1/3	2/3	...	-D ₄ L ₂ - *	6	6
6	-D ₃ L- *	4	4	1/4	1/2	1/4	{ -D ₃ L ₃ DL- -D ₄ L ₂ DL- *	8 8	8 8
7	-D ₄ L ₄ -	4	8	1/2	1/2	...	{ -D ₅ L ₃ - -D ₆ L ₂ - *	8 8	8 8
8	-D ₂ LDL ₂ DL-	4	8	...	1/2	1/2	-D ₂ L ₂ (DL) ₂ -	8	8
9	-D ₄ L- *	5	5	2/5	2/5	1/5	{ -D ₄ L ₄ DL- -D ₅ L ₃ DL- -D ₆ L ₂ DL- *	10 10 10	10 10 10

iso line rule は iso PMMA の電子線によるラセミ化反応の例¹¹⁾ (第5図) が最もよく適合し, Braunら¹²⁾による MMA の配位アニオン重合, 西岡ら⁹⁾のグリニヤール試薬を触媒とする MMA 重合は第1近以として直線形法則で評価できる。西岡ら⁹⁾による R_2Mg を触媒とする MMA の重合は線形副則で評価できるもののである。

2-8. 新立体規則性高分子の構造

線形法則の副産物として新しい規則性高分子を予知し, また構造よりその生成のしやすさを判断することができる。第1図で n_i , n_s が数平均でないとき各法則線の交点は新しい規則性高分子の存在を表わす。第4表に構造の簡単さの順序で示した。

iso, syndio, hetero 規則性以外は同じ P_{triad} を持つ他の構造が存在する。iso, syndio, hetero を構造の最小単位として取り扱う triad の考え方, この三つを三角座標の各頂点に割振ることが正しいことがわかる。第4表の No.4 以下の構造で同一の P_{triad} を持つ他の構造が存在する理由は, n_i , n_s が数平均として表わされる規則性高分子と n_k が4以上の場合を想定する規則性高分子が存在するからである。したがってある実験で得られた高分子 P_{triad} が一定の自然数による分数比になることは必ずしも規則性高分子を確認したことにならない。たとえば $P_i=1/3$, $P_h=2/3$, $P_s=0$ のとき configuration として $-D_3L_3-$ と書くのは, 必ずしも正しくない。

2-9. 今後の展開

シンポジウムでは未だ精練されていない線形法則について述べた。本稿はシンポジウムの紹介を目的とするために線形法則に基く曲線法則はふれなかったがいずれかの機会に解説する予定であるが, 曲線法則もまたたいへん興味深く, たとえば (1) 式で $A=1$, $B=1$ のとき Bovey の σ 確率論と一致する他, 三角座標上に統計論では未だ予見していない無数の曲線群でおおうものである。曲線法則で評価できる実験データも少なくなく, 今後データの集積とともに重合機構に, また物性との関連に展開されるであろう。

3. 未知の重合と構造

3-1. 環化重合体の Tacticity

環化重合体の中で規則性が確認または推定されている例はすでに解説した¹⁶⁾。その tacticity は環に主鎖が入りするとところの不斉炭素に着目して, IUPAC の命名法¹⁷⁾ に従えば di-tactic に相当し, 環を開いた際の線状 di-tactic 高分子との関係は第7図に示した¹⁾。

メタクリル酸無水物 (MAN) の環化重合物は PMMA に変換が可能で, その NMR は Butler ら¹⁸⁾によって測定された^{19), 20)}。これらのデータを三角座標上にプロッ

第7図 規則性環化重合体の構造とその開環線状重合体の関係

第8図 MAN の環化重合体の $-D_2(LD)L_2DL-$ 構造に相当する二つの Conformation

トすると (省略), 第1表中の Line Rule I-1, I-2 で第1近似として評価できる (曲線法則の方がはるかに近似性が高い²¹⁾)。低温重合になるにつれて [I-2] に従い, $P_s=P_h=0.5$, $P_i=0$ の点に外挿される。この点は, Rule [I-2] より $-D_2(LD)L_2(DL)-$ の構造 (第4表も参照) に相当し, MAN の環化重合体は di-tactic ではなく, tetra-tactic 構造であることがわかる。この conformation は二つあり, 第8図に示した。二つのうち, いずれであるかは他の物性から決定されるべきであるが, (a) の方が全部 TT conformation からなりたつのでより安定であろう。

この例は, 著者の“法則性”から新しい tetra-tactic 規則性構造を環化重合体の中に予見した例であるが, この規則性は, 従来の命名法¹⁷⁾の演繹では命名することが困難である。

3-2. Tacticity Change Reaction

化学反応で高分子の規則性を変換させる反応全般について仮称した。isot から atctic に変換した研究は,

ラセミ化」と称して Schuerch²²⁾ が *isot* アクリル酸-*i*-プロピルで成功し、Thompson¹¹⁾ は *isot* PMMA を電子線照射して行なった。これに先行して Kern ら²³⁾ は金属カリウムによる *isot* PSt の金属化反応で試みたが、“ラセミ化”しなかった。

“ラセミ化”は diad の DD を *meso*, DL を *racemi* と名称する²⁴⁾ ことに由来するようで、したがって *syndio* から *atactic* への変換を“メゾ化”と呼称しなければならない。ランダム高分子から *tactic* 高分子に変換する反応は現在未解決であるが、この反応を全般的にみれば第9図に示した関係となり、有機化学で用いられるラセミ化は *hollo* から *isot* へ、メゾ化は *syndio* の生成に用いねばならないことになる。したがって *atactic* の生成反応は“ランダム化反応”が適当であり、*tactic* 高分子の生成はたとえば何々からの *isotactization* と呼ぶのが最も適当である。

第9図 Tacticity 変換反応の相互関係

3-3. ポリジエンの新規規則性

例をポリブタジエンにとると、その規則性重合は Z 型触媒成分である遷移金属の種類によって支配されていることは、種々の集計された表から明らかである^{24), 25)}。一方、オリゴメリゼーションでは金属の種類とリガンドの性格が生成物を規制する²⁶⁾。水素移動を伴わない付加型²⁷⁾の *uni-oligomerization* (生成物の単一性が高い) で1分子内にシス、トランス両者を含むものがある。これの開環連鎖した姿が新しいジエンの規則性として対比すると第5表に示したようになる。

すなわち、シスとトランスがある順序で規則的にくり返された構造を予知することができる。重合とオリゴメ

第5表 ポリブタジエンの新規規則性と環状オリゴマーの構造の比較、? は未知の構造

環状オリゴマー 2量体	3量体	ポリマーの規則性(1, 4)
		-trans-
—		-cis-(trans) ₂ - ?
	—	-cis-trans- ?
—		-(cis) ₂ -trans- ?
		-cis-

リゼーションの重合機構が究明され、両者の触媒機構に橋かけが行なわれたときにこの新規規則性が一般的になるであろう。

3-4. H-H 型規則性

ビニル型モノマーの重合で完全に H-H 型に連鎖する例は知られていないが、できたときそれは *ditactic* に属する。一方ジメチルケテンの BuLi による重合でポリアセタール型重合体が生成する²⁸⁾。もし非対称置換ケテンがポリアセタール型で規則性重合したとすれば置換基の方向によって次の2種 (H-T, H-H) の型の規則性構造が存在する²⁹⁾。

アレンの重合²⁹⁾でも非対称置換体の場合に同様の規則性が予測できる³⁰⁾。

3-5. はしご状高分子の規則性

はしご状高分子 (二重主鎖) は Brown³¹⁾ による PhSi(OH)₃ の縮重合³²⁾ と Gaylord ら^{33), 34)} による 1, 2-ポリジエンの環化二次重合に始まる。一般にメタクリロニトリルの C≡N の連鎖環化重合、ビニルケテンの環化反応によって二重主鎖高分子ができることは、よく知られている。その際、生成する二重主鎖高分子の規則性は元のポリマーの規則性をそのまま受け継ぎ、主鎖の一方について *isot* と *syndio* ができることがわかる (第10図)。

第10図 One-side tactic 二重主鎖高分子の規則性構造

第11図 ポリメタクリロニトリルの IR C≡N 吸収の温度による消失 (山田³⁵⁾)

この conformation を見ると、置換基が交互に分配される *syndio* の方が *iso* よりも安定なはしごを形成する。すなわち、*syndio* の方がはしご状になりやすいと考えられる。この証明として *isot* ポリメタクリロニトリルと *atactic* をそれぞれ熱環化させて $C\equiv N$ 吸収の消失を追跡すると、第 11 図³⁵⁾ のように、*syndio sequence* をより多く含む *atactic* の方が低温で環化していることがわかる。

さらに一般に二重主鎖の両側に 4 面体異性による規則性があるとき、次の四つの基本的構造があり、分子モデルから conformation を組み立てる (省略) と次の型名で表現する構造をとることがわかった¹⁾。これらはいずれも未知の構造である。

3-6. 長さの制御の問題

高分子の中に含まれる長さの諸単位を制御する問題は、ほとんど未解決であり、単一分子量の生成はリビング重合である程度可能になった段階である。tactic sequence の長さの測定はかなり正確になってきた (2.) が、これを制御する術は知られていない。また分岐点間の長さ、分岐の長さを規制することはかなり困難であるが、グラフト分岐の長さはリビング重合の応用を行えばある程度、達成される。また交互共重合はモノマーの組み合わせ次第により可能であるが、 $1:n$ または $n:m$ のように片方、両方の連鎖の長さを制御する手掛りさえつかんでいない。共重合体中の各成分連鎖の制御は、タンパク合成を目的とするときのアミノ酸順列の規制の問題の基礎となり第 1 段階となるはずである。またより機能的な高分子の合成は高分子中の長さの制御の問題と直結した問題であるといえよう。

第 12 図 3, 4 官能性高分子の規則性構造
上: 3 官能性, 下: 4 官能性

3-7. 多官能性高分子の規則性

3 または 4 官能性高分子の規則性構造を第 12 図に示した。カゴ形化合物を除外して一次元に延びるとき、はしご状と柱状があり、二次元に広がる時網状、シート状、ハンカチーフとなる。三次元のときは多数の構造があり、無機高分子と無機化合物の中に一般的に見られるものである³⁶⁾。この領域における規則性の拡張によって無機化合物の構造と一致してくることは興味深い。ここに無機化合物が高分子の構造を規制する可能性が生れてくる。

4. あとがき

表題には、神原 周教授に付けていただいた魅力ある「制御の限界という題目」も含まれている。未知の構造をいかにして合成するかという問題が読者の最も期待するところであるが、これに正面からアタックすることをはかえざるをえないのが公開の席での未解決問題の限界であるのご了承いただきたい。ここで述べた事々は、なるべく現在点からの延長として未知の領域を見ようと努めたもので、その延長の手段として規則性概念を拡張する方法を選んだ。2. で Rule を法則と訳して使用したために抵抗感を持たれると思われるが自然則、経験則の“則”位のニュアンスで内容は、前者に近いものである。3. ではすべてを網羅したわけではなく、かなり興味本位に選択したものであり、引用も、したがって総説的に取り上げなかったため、相当落している点をご寛容をこう次第である。終りに 2. についてご意見を賜った京都大学岡村誠三教授に感謝します。

文 献

- 1) 山田 瑛: 高分子夏季大学講演(1963 年 8 月)
- 2) シンポジウムでは Pan-Stereoregular Rule という名称を用いた
- 3) A. Nishioka: *J. Polymer Sci.*, **43**, 241 (1960)
- 4) U. Johnson: *Kolloid-Z.*, **163**, 160 (1960)
- 5) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers: *J. Polymer Sci.*, **44**, 173 (1960)
- 6) Y. Kato, A. Nishioka: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1614 (1964)
- 7) R. Miller, L. E. Nielsen: *J. Polymer Sci.*, **46**, 303 (1960)
- 8) Y. Kato, H. Watanabe, A. Nishioka: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1762 (1964)
- 9) F. A. Bovey: *J. Polymer Sci.*, **46**, 59 (1960)
- 10) C. Walling, D. D. Tanner: *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2271 (1963)
- 11) E. V. Thompson: *J. Polymer Sci.*, **B3**, 675 (1965)
- 12) D. Braun, M. Herner, U. Johnsen, W. Kern: *Makromol. Chem.*, **51**, 15 (1962)
- 13) D. W. McCall, W. P. Slichter: "Newer Methods of Polymer Characterization" *Int. Pub.*, N. Y., 336~337 (1964)

- 14) M. V. Volkenstein "Configurational Statistics of Polymeric Chains" Int. Pub., N. Y., (1963)
- 15) 笹野高之, 古川淳二: 高分子 **14**, 444 (1965)
- 16) 山田 瑛: 高分子夏季大学講演 (1965 年 8 月)
- 17) M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux, H. Mark: *J. Polymer Sci.*, **56**, 153 (1962); 高分子, **14**, 708 (1965)
- 18) W. L. Miller, W. S. Brey, G. B. Gutler: *J. Polymer Sci.*, **54**, 329 (1961)
- 19) J. C. H. Hwa: *J. Polymer Sci.*, **60**, S12 (1962)
- 20) G. V. D. Tiers, F. A. Bovey: *J. Polymer Sci.*, **47**, 479 (1960)
- 21) 山田 瑛: 未発表
- 22) A. Ueno, C. Schuerch: *J. Polymer Sci.*, **B3**, 53 (1965)
- 23) D. Braun, H. Hintz, W. Kern: *Makromol. Chem.*, **62**, 108 (1963)
- 24) 山田 瑛: "立体特異性重合" 217 (1963) 朝倉
- 25) 大塚齊之助: 工化, **68**, 776 (1965)
- 26) 池田朔次, 旗野昌弘: 工化, **66**, 1032 (1963)
- 27) 池田朔次, 山本明夫他: 高分子討論会, III A10 京都 (1965)
- 28) G. Natta et al.: *Makromol. Chem.*, **51**, 148 (1962)
- 29) S. Ootuka, K. Mori, F. Imaizumi: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3017 (1965)
- 30) 田所宏行氏よりの私信
- 31) J. F. Brown: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6194 (1960); *J. Polymer Sci.*, **C1**, 83, (1963)
- 32) E. G. Rochow: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5625 (1960)
- 33) N. G. Gaylord: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 641 (1963)
- 34) S. Tocker: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 640 (1963)
- 35) 山田 瑛: 未発表
- 36) F. G. A. Stone, W. A. G. Graham: "Inorganic Polymers" Acad. N. Y. (1962)

付記: 本稿は, 本誌 3 月号 (No. 168) に紹介された「高分子化に関する未開決の問題第 1 回シンポジウム」で提起された問題点の一つであります。講演された山田瑛氏にそのときの内容をおまとめいただき, 当日参加されなかった方々のために本誌を通じてご披露していただきました。なお, すでに鎌谷 勤氏にも「重合反応の速度論的研究法とその限界」と題して, 同シンポジウムでのお話を 4 月号, (169号)にまとめていただいております。あわせてお読みになることをおすすめいたします。

会誌「高分子」への投稿について

会誌「高分子」の内容について下記の欄が設けてございますが, 広く会員諸星から, すべての欄への投稿を受けることになっております。大いにご投稿くださいますようお願い致します。なお, 掲載の選定は編集委員会におまかせねがいます。

- 案 描:** 高分子を中心に広く科学技術あるいは学界, 業界に関する時局的な問題や抱負を適宜とりあげて論じていただく。
- 展 望:** 高分子の化学および物理ならびに工業の領域において一課題について広い立場でやさしく専門外の方々にもわかるように解説していただく。(参考論文は引用しなくても良い)
- 講 座:** 高分子の化学および物理ならびに工業に関する専門的な講義。
- 総 説:** 最近の高分子の化学および物理ならびに工業の領域において, 一課題について総括的な解説をしていただく。首題に関係する最近の論文はできるだけ参考論文として引用していただく。
- 高分子教室:** 高分子の化学および物理ならびに工業を工業高校卒業程度の方々にもわかるように解説した高分子入門講座。
- Poly Mood:** 高分子科学を高分子の分野の人々だけでなく, 異なった分野の人々の目をもととして, 総括的かつダイナミックなタッチで書いていただく。
- 人物評伝:** 高分子の発展に活躍された人について

書いていただく。

- 私の歩んだ道:** どういうことをやったかを中心に苦心談, 経験談など書いていただく。あるいは, その研究者の一連の仕事を書いていただくのもよい。
- 研究から生産まで:** 高分子の新製品の創出や, それに伴うプロセスや装置の開発に際して, その企画または, 研究からはじまって生産に至るまでの苦心談, 経験談, 問題点の処理などについて, 写真などを入れて書いていただく。
- 紙上討論:** ある一つのテーマに関するその分野の第一線の研究者または技術者の討論。
- 私の仮説:** スペキュレーションを含むある問題に対する自由な提案。
- 会社訪問:** 研究室訪問など。
- 問題点シリーズ:** 大学における化学教育, 会社における技術者育成, 研究の自由とその限界, 特許, 給与, 研究者の流出, アブストラクト, 奨学金, 研究サービス他。
- わが師・わが友:** 研究の, 企業の, 内外を問わず。
- 大きな夢, 小さな夢:** 研究や企業の将来に対する夢や希望を思う存分書いていただく。

▶ お問合せは編集部あてに 東京 (251) 5545 ◀