配位触媒の構造と規則性制御

配位触媒による重合では、立体規則性、シーストランス規則性のほか共重合の規則性なども制御できるようになってきた。触媒への配位とそれによるポリマー末端や配位モノマーの反応性、極性、立体障害の変化が重要である。また、触媒の配位座が制限されて、ジエン末端の π -アリルとモノマーのシス配位が交互に起こり、ジエンと α -オレフィンの交互重合が可能になった。統計論的にはベルヌーイ型とマルコフ鎖型とがある。

古 川 淳 二*

ま え が き

配位触媒による重合はチーグラー・ナッタ触媒より出発して 20 年近くになる。プロピレンのイソタクトポリマーの合成から端を発したわけであるが、シンジオタクトポリマーやジイソタクト、ジシンジオタクトポリマーに進み、さらにブタジエンやイソプレンのシス、トランス異性体重合の制御にまで進むにはそう長くはかからなかった。一方、2 種モノマーの共重合ではエチレンとプロピレンの共重合体が合成ゴムとして研究されたが、これはランダム共重合体であった。オレフィンとジオレフィンとの共重合はモノマーの性質が非常に異なるため、ブロック共重合になりやすいが、これも可能になった。とくにこの交互共重合体がすぐれた合成ゴムを与えることがわかった。

一方、極性モノマーの立体規則性重合の研究はビニルエーテルやその関連モノマーのカチオン重合が引き続いて行なわれているが、アクリルモノマーの錯体触媒による重合も一部可能になったが、ポリマーの規則性の制御はあまりうまくいっていない。しかし、興味はアクリルモノマーをアクセプターとして他のドナーモノマーとの間の交互共重合へ興味が移ってきている。

これらの規則性制御の機構については多くの研究があるが、まだ確定していない場合が多い。しかし最近、高分解能 NMR の発展や ^{13}C -NMR による多重性の研究からポリマーの規則性の理論がチェックできるようになってきた。最近の文献に焦点を当てて解説してみる。錯体触媒の問題については別に山本明夫氏の総説があるの

でなるべく重複を避けるようにするつもりである。

1. 配位触媒による規則性制御の原理^{1),2)}

配位触媒の特長はモノマーとポリマー生長末端の両方を配位させ、両者の反応が制御されることにある。極端にいうとポリマー末端の反応性を変化させるのが対イオンの作用によるイオン重合である。モノマーのみが配位してモノマーの反応性を変化させる場合としては、アクリルモノマーを等量のルイス酸に錯化して行なう重合などの場合にあたる。配位重合ではこれら二つの場合に比べて触媒の効果が非常に大きいのが特長である。これはモノマーの配位の効果とポリマー末端の配位の効果の二つが組み合わされるだけでなく、その相乗効果を生ずるためである。すなわち、ポリマー末端とモノマーの両方が配位すると反応の遷移状態の構造が触媒によりキレートされた環状となり、末端とモノマーの立体障害、極性作用などが受けやすい。また二つのモノマーの競争配位の末端への影響などが現われる。これらについては次に述べてゆく。

ところで、この二つの作用を統計論的にみると、重合の規則性への典型的な二つの効果として影響している。モノマーの配位の効果だけでポリマー末端の効果が少ないときは交互結合ができにくい。共重合ではブロックになり、立体規則性重合ではイソタクト構造になる。触媒による d または l 構造の選択が起こる場合、 d と l との対称性からいうと d 構造に有利な触媒種と l 種構造に有利な触媒種があり、 d または l のブロックポリマーができることになるが、これはイソタクト構造となる。これがいわゆる対掌体触媒モデルである。 d 選択性の触媒による d -構造の選択確率を p_d とすると、生成ポリマーのイソタクトダイアド i 、イソタクトトリアド I は

$$i = p_d^2 + (1 - p_d)^2 \quad (1)$$

* Junji FURUKAWA 京都大学 (工学部合成化学科・606 京都市左京区吉田本町) 教授・工博
Coordination Catalyst and Its Regular Polymerization

$$I = p_d^3 + (1 - p_d)^3 \quad (2)$$

となり、これはまた1選択性の触媒における値と等しい。このモデルではイソタクトトリアドは25%以下になることはないことがわかる。この触媒の効果のほかにポリマーの末端の構造とモノマーとの相互作用が加わると、重合は p_{dd} , p_{di} , p_{ii} , p_{id} の四つの条件つき確率で表わされる。しかし、 $p_{dd} = 1 - p_{di}$, $p_{ii} = 1 - p_{id}$ であるから、結局 p_{di} , p_{id} の二つのパラメータで表現される。これは、いわゆる二次のマルコフ鎖過程と同じになり、イソタクトダイアド i , イソタクトトリアド I は

$$pd = \frac{p_{id}}{p_{id} + p_{di}} \quad (3)$$

$$I = p_d p_{dd}^2 + p_i p_{ii}^2 = 1 + p_{id} p_{di} - \frac{4 p_{id} p_{di}}{p_{id} + p_{di}} \quad (4)$$

となる。

触媒種が一種しかない場合は、いわゆる Bovey 統計による。このときは m , r をそれぞれメゾ, ラセミ結合とすると

$$i = m, \quad s = r = 1 - m \quad (5)$$

$$I = m^2, \quad S = r^2, \quad H = 2mr \quad (6)$$

となる。もし、二次のマルコフ鎖統計としてポリマー末端のほかに前末端までの効果を考えると

$$i = \frac{p_{rm}}{p_{rm} + p_{mr}} \quad (7)$$

$$I = i p_{mm} = \frac{p_{rm} p_{mm}}{p_{rm} + p_{mr}} \quad (8)$$

となり、これは(3), (4)式と全く同型になる。

これらの統計のほかに Coleman-Fox の統計がある³⁾。これはイオンペアの状態とフリーイオンの状態のような互に平衡にある二つの状態を考え、それぞれ違った構造選択性で重合が起こるとする。ちょうど、二つの状態を考えるという意味では対掌体触媒と似ているが、この二つの状態は非対称であり、また平衡がすみやかで生長反応の途中で状態が変わる。

その状態を E_1 , E_2 とし、これよりイソタクト, シンジオタクト結合 i , s を生じる速度をそれぞれ k_{1i} , k_{1s} および k_{2i} , k_{2s} とすると、ダイアド m , r , トリアド mm , mr , rr は

$$\left. \begin{array}{l} m = p \\ r = 1 - p \end{array} \right\} \quad (9)$$

$$\left. \begin{array}{l} mm = p^2 + ax \\ mr = 2p(1 - p) - 2ax \\ rr = (1 - p)^2 + ax \end{array} \right\} \quad (10)$$

ここに p , a は

$$p = \frac{\lambda_a k_{1i} + \lambda_b k_{2i}}{\lambda_a k_{1i} + \lambda_b k_{2i}}$$

$$a = \frac{\lambda_a \lambda_b k_{1i} k_{2i}}{(\lambda_a k_{1i} + \lambda_b k_{2i})^2} \left(\frac{k_{1i}}{k_{1i}} - \frac{k_{2i}}{k_{2i}} \right)^2$$

である。

これらのモデルはポリマーの NMR, とくに ^{13}C -NMR の進歩により、かなりチェックできるようになってきた。たとえば、ポリプロピレンの解析ではメチル基よりペンタド, メチレン基よりテトラドの解析もされている³⁾。また、ポリスチレンも同様である³⁾。 α -メチルスチレンではベルヌーイ統計すなわち Bovey 式に従っている⁴⁾。

メチルメタクリレートのアニオン重合では、 $^{13}\text{C}=\text{O}$ や $^{13}\text{CH}_3$ よりペンタドやトリアドが求められ、二次のマルコフまたは Coleman-Fox モデルにはほぼ合うことが明らかにされた⁵⁾。

2. α -オレフィンの立体規則性重合

プロピレンなどの α -オレフィンのイソタクト重合については、古くより Natta らにより対掌体触媒モデルが提案されている⁶⁾。すなわち、 TiCl_3 の表面に Et_3Al が吸着してつくる活性中心に互に対掌体構造の二つのサイトが生じているとした。この実験的証明は Pino らの立体選択 (Stereoselective) 重合および不整選択 (Stereoreoelective) 重合によって示された⁷⁾。ラセミの 3-メチル-1-ペンテン [1] や 3,7-ジメチル-1-オクテン [2] を不整のチーグラー触媒である TiCl_4 -[(S)-メチルブチル]₂Zn を用いて重合すると、不整重合が起こることがわかった。後者では $[\alpha]_D = +18^\circ$ (光学純度) の結晶性ポリマーが得られ、残った未反応モノマーは、 $[\alpha]_D = -0.28^\circ$ (光学純度 1.7%) となる。

古川淳二氏 昭和12年京都帝国大学工学部工業化学科卒業。専門分野は合成ゴム、重合触媒、ゴムのレオロジー。趣味は絵画鑑賞、ヨット。

不整配位子のない触媒ではもちろん、ポリマーも未反応モノマーも光学活性はない。しかし、ポリマーを光学分割すると（これは(+)ポリ-(S)-3-メチルペンテンを支持体として分割できる）、 $[\alpha]_D = -23^\circ$ の部分と $+47.7^\circ$ の部分に分れることがわかった。すなわち、ポリマーはd-体ポリマーとl-体ポリマーの等量混合物であり、それぞれd-選択性の触媒とl-選択性の触媒上で生じたものである。すなわち、立体選択重合が行なったことになる。前の不整選択重合はこの特殊の場合であって、d-, l-触媒量がアンバランスのときに生ずる。おもしろいのは不整モノマー（(S)-3-メチル-1-ペンテン）とラセミモノマー（3,7-ジメチル-1-オクテン）を TiCl_4 - $i\text{Bu}_2\text{Zn}$ で共重合させる場合であって、このときはラセミモノマーのうち不整モノマーと同じ対掌性(chirality)のものが共重合し、異なる対掌性のものは単独重合する⁸⁾。すなわち、不整モノマーと構造が異なるが、対掌性がともにSのモノマーどうしが共重合する。このことは触媒種にSのモノマーのみを共重合させるサイトと、Rモノマーを重合させるサイトのあることを示している。

しかし、以上の不整は α -オレフィンの側鎖に関するものであって、主鎖の立体規則性に関するイソタクト、シンジオタクト重合とは一応異なるものであるが、深い関係にあるものと思われる。

触媒によるイソタクト重合がモノマーの立体選択的配位にあることが予想される。イソタクト重合はモノマーへの同一面攻撃(constant steric attack)によって起こることはNattaにより指摘されているが⁹⁾、このためにはモノマーの同一面での配位が必要である。Paiaroら¹⁰⁾は塩化白金錯体でプロピレンの同一面配位の事実を確かめた。すなわち、塩化白金(S)- α -フェニルエチルアミン錯体にプロピレンを配位させると、溶解度および旋光度の異なる二つの錯体に分れることを見いだした。これは α -フェニルエチルアミンの不整中心のため、プロピレンの配位の表、また裏の配位に対して二つの不整中心ができるため、ジアステレオイソマーを生ずる。もっとも、NMRの研究によると、トリメチルシリル錯体ではイソブチレンやスチレンがコンプレックスした場合、常温では一つのシグナルとなり、オレフィンが白金との軸のまわりを回転して固定していないが -50°C では二つにスプリットする(第1図)¹¹⁾。また、オレフィンのメチル基のNMRは白金との距離と関係して低磁場側へシフトしている。ともかく、オレフィンの配位が空間的に表か裏かに固定していることは確かである。

次に、シンジオタクト重合であるが、このときはポリマー末端とモノマーとの相互関係によって構造が定まる。 TiCl_3 - Et_2AlCl 系はイソタクト重合触媒であり、 VCl_4 - Et_2AlCl またはこれにアニソールを加えた系はシンジオタクト重合触媒となる。 VCl_4 - Et_3Al や Et_3Ga 系

第1図 トリメチルシリル白金錯体へのオレフィンの配位 (Brauseら)

はアタックチック重合触媒である。ところでおもしろいのはこれらの触媒によるエチレンとプロピレンとの共重合の結果である¹²⁾。¹³C-NMRでの解析によると共重合のときはシンジオタクト触媒である VCl_4 - Et_2AlCl でもエチレンではさまれたプロピレンはイソタックチックに近くなるという。つまり、シンジオタクトになるのはポリマー末端のメチル基のためであって、末端がエチレンならもともとプロピレンは触媒の作用でイソタックチックになる。

なお、エチレン、プロピレンの共重合性とプロピレンの単独重合のポリマーの規則性との間に一定の関係があるのもおもしろい結果である¹³⁾。すなわち、前記の単独重合でのランダム触媒では共重合ではランダムコポリマーを与え、シンジオタクト触媒では交互コポリマーを与えることがわかった。これより見ると、シンジオタクト重合や交互共重合ではプロピレン末端のメチル基の立体障害が重要な原因となっていることを示している。

ところで、それではなぜ VCl_4 に対して Et_2AlCl や Et_2AlCl -アニソールがシンジオタクト触媒を与え、 Et_2Al や GaEt_3 がランダム重合触媒になるかの問題は未解決のままである。これに関連して武上らの行なった初期重合のオリゴマーのガスクロ分析は興味がある¹⁴⁾。すなわち、 Et-Ti 、 Et-V 結合にプロピレンを反応させると、前者では2-メチルブタン、後者ではn-ペンタンが得られる。前者では α -位、後者では β -位にエチル基がついている。その結果生じる有機金属錯体は、前者(A)ではイソパラフィン型、後者(B)では二級炭素型となり、後者の方がメチル型が金属に近く、その立体障害が大きい。V触媒がシンジオタクト重合を行なう一つの説明になる。なお、この考えによると、エチレン・プロピレン共重合ではプロピレンのメチル基はエチレンユニットでさらに遠くなり(C)、立体障害がまったくなくなりシンジオタクト性を失なうことが理解される。前記の¹³C-

エチレンとプロピレンとの $\text{VC}_1\text{Et}_2\text{AlCl}$ で得られるコポリマーはプロピレンユニットにつきイソタクトとなり、単独のポリプロピレンがシンジオタクトになるのと異なっている。エチレンの挿入により触媒のイソタクト重合性が再び現われてきたためである¹²⁾。

3. ジオレフィンのシス、トランス重合¹⁵⁾

ブタジエンの重合ではシス-1,4, トランス-1,4 および 1,2 重合があり、この制御は適当な遷移金属触媒で行なわれ、非常に多くの特許報告があるが、ここで述べるのはその機構である。大ざっぱにいうと、Fe, Co, Ni 系はシス-1,4 重合, Ti はトランス-1,4 重合, Cr 系は 1,2 重合を行なう。このとき配位子も重要で、 π -アリルニッケルハライドではハロゲンとして塩素ではシス-1,4, ヨウ素ではトランス-1,4, 臭素はその混合物となる。

この機構としてはポリマー生長末端に π -アリル構造を考えて、そのシン、アンチ構造によってそれぞれトランス、シス構造ができるとする考え方と、原因をモノマー配位の構造、すなわちシス二座配位と一座配位とによるものとする考え方がある。前者の考え方は一見、合理的であるが、シス重合については不安定なアンチ構造がどうしてできるかについては理由がわからないし、実験的にも実際と合わない。

すなわち、重合の生長反応のモデルとして π -クロロニッケルハライドを調べると、このものは弱い活性を持ち、塩化物ではシス-1,4 重合、ヨウ化物ではトランス-1,4 重合を起こす。しかし、この構造を NMR で調べると、どちらもシン型であってアンチ構造はない。そ

のうえ、これに過酸化ベンゾイルを等モル加えると活性が著しく上り、シス、トランスの選択性も非常に増大する。このとき系は不均一系になるが、固型生成物の元素分析と IR より見ると π -アリルから σ -アリルへ変化しており、次のような構造が推定される¹⁶⁾。

これらのことから、ポリマー末端が σ -アリルの方が重合活性に富むこと、シス重合では π -アリル構造では構造的に合致しないことがわかった。一方、Kormer¹⁷⁾ らは、最近 π -クロロニッケルヨウ化物でブタジエンの付加を試み、同様な NMR の研究を行なった。その結果、最初の π -クロリル基はもちろんのこと、それにブタジエンの付加したものも π -アリル構造になっていることを確認し、これにより重合が π -アリル末端構造をとりながら進むことを結論している。この場合のポリマーはトランス構造であり、このことは π -アリル末端構造を通る機構でよいわけであるが、問題のシス 1,4 ポリブタジエンの生成も π -アリル構造で進むかどうかは何も述べられていない。このときはアンチ構造をとって進まねばならず、もしそうだとすると不安定なアンチ構造が最初できるとしてもその原因は別になければならない。モノマーがシス型に配位して重合し、次に π -アリルになるとすると、最初アンチ型になり、それがシン型に転移しないうちに次の付加が起こるか、 π -アリルにならずに、 σ -アリルのまま次の重合が起こると考えるべきであろう。

それではどうして π -アリルニッケルクロライドがモノマーのシス型の配位をするかの問題になるが、古川、松本はこれを次のように解釈した¹⁸⁾。シスの二座配位におけるブタジエンの軌道 φ_1, φ_2 と 6 配位金属の軌道 (ϕ) の重なりは $\phi_3 + \phi_5$ と $\phi_3 - \phi_4$ のとき、かなり大きく 30~40% に達するが、ブタジエンの空軌道 φ_3 と φ_4 への金属 $d_{xz} + d_{yz}$ または $d_{xz} - d_{yz}$ の逆配位は 4~7% くらいで問題にならないほど小さい。結局、逆配位は考えられない。ゆえに配位はブタジエンの φ_1, φ_2 軌道と金属の φ_3, φ_4 が接近していることが必要となる。この軌道のレベルはブタジエンの φ_3 は 9eV ぐらい、金属は 5~7eV ぐらいであり、これが接近していることが二座配位を可能にする。結局、金属イオン化ポテンシャルが大きくて、それだけ軌道が低いものがよい。イオン化ポテ

シャルは ^{7}Ti , V , Cr , Mn は 1.5~1.65 eV であり, これに反し, Fe , Co , Ni は 1.7~1.8 eV であり, 後者がよいことがわかる。また, Ru , Rh , Pd , W , Os , Ir , Pt は 2.1 eV ぐらいで大きすぎるのでエチレンの配位に都合がよいが, ブタジエンの二重配位には都合が悪い。一方, 配位子では電気陰性度や電子吸引性の大きい Cl , OH , CF_3COO などが金属のレベルを下げるのによりよいことになる。あるいは, 電気陰性度の大きい配位子は金属の陽性を高めるので, ブタジエンの二重配位をしやすくすることにもなる。

4. 共重合におけるブロック性と交互性

一般にイオン重合はラジカル重合に比べて, ブロック共重合が起こりやすい。電子論的にいうと, ラジカル重合では生長ラジカルもモノマーもほぼ中性であるが, シアノ基, エステル基の電子吸引基のあるものは反応点電荷が正, フェニルやアセテート基の電子供与性基のあるものは負となり, この相互作用のために交互にラジカルと反対のモノマーを結合させることができる。また, 分子軌道法的にいうと, ラジカルレベルがモノマーの最高被占準位と最低空準位の間にあり, それとラジカルの相互作用の結果として交互性が出てくる。これに反し, イオン重合では電子論的にはイオンは正または負のみで, カチオン重合ではより負のモノマーのみに, アニオン重合ならより正のモノマーのみに有利に結合しやすくなる。また, 分子軌道法的には, カチオン重合ではモノマーの最高被占準位の高いモノマーがより有利となり, アニオン重合では最低空準位の低いモノマーがより有利となる。したがって反応しやすいモノマーの順位を変えることはむずかしく, 交互になりにくい。

ところで, 配位イオン重合では生長末端に対するモノマーの反応性のほかにモノマーの配位のしやすさ, 末端とモノマーとの立体障害などの別の因子が組み合わさり, 交互性を高める可能性もある。しかし今までの研究例では遷移金属触媒による交互重合は一般にむずかしく, ランダム重合の例もあまり多くはない。最もよく研究された α -オレフィンどうしの共重合でも, まだ完全な交互共重合は得られていない。たとえば, エチレン-プロピレンの共重合では比較的交互性の高い触媒は V -系で, $\text{VOCl}_3\text{-}i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ では $r_1 \times r_2 = 0.55$ となるが, $r_1(\text{エチレン}) = 14.8$, $r_2(\text{プロピレン}) = 0.037$ であって, エチレン末端でもプロピレン末端でもエチレンの方が重合しやすい。ただプロピレン末端のときの方がエチレンの活性がさらに高いだけである。このため交互性は悪い。おそらく触媒をさらにカチオン重合性にして, より陰性のモノマーであるプロピレンの重合性を高めると立体障害の作用と組み合わさり交互性によいと思われる。 Ti 触媒よりカチオン性の強い V 触媒の方が, また

$\text{V}(\text{OR})_2\text{Cl}$ より VOCl_3 の方がカチオン性大きく, 交互性も高いようである。

α , β 置換オレフィンは立体障害は大きいがかチオン重合性はエチレンよりも高いので, これが相殺しあって交互重合が起こることが Natta らによって見いだされている。

このように相反する二つの因子をもつ重合系では交互共重合が期待できる。その成功した例として筆者らの α -オレフィンとジオレフィンの交互共重合がある。元来, ジオレフィンはより配位しやすく, オレフィンの重合触媒である $\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ などで共重合するとジオレフィンが配位してしまうため, オレフィンの重合が著しく阻害され, ポリブタジエンか, そのブロックコポリマーになってしまう¹⁹⁾。 $\text{Et}_3\text{Al-VOCl}_3$ -アニソール系触媒でわずかに少量の交互エチレンブタジエンコポリマーが多量のランダムコポリマーより分離された例がある¹⁹⁾。

ブタジエン, イソプレンなどのジオレフィンとエチレン, プロピレン, 1-ブテンなどのオレフィンとの交互共重合体が収量よく得られ, これが天然ゴムと酷似したすぐれた合成ゴムとなることが古川, 平井, 川崎らにより初めて見いだされた²⁰⁾。触媒は V , Ti などの遷移金属化合物と Et_3Al などのアルキル金属を組み合わせたもので, 一見チーグラ触媒と似ているが, 異なる点は触媒の調製温度を -70°C ぐらいの低温にして触媒のアグリゲーションを極度に抑制したものである。通常のチーグラ触媒は室温以上の温度で熟成し, 活性を高めるようにしているが, このようなものはポリブタジエンやブロックコポリマーしか与えない。この触媒系の詳しい研究によると要点は次のとおりである²¹⁾。バナジウム系ではバナジウムまたはアルミニウム成分のどちらかに塩素成分を入れてアルキル:塩素が 5:1 ぐらいにするとよい。たとえば, $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-Et}_3\text{Al-}i\text{Et}_2\text{AlCl}$ = 1:3:3, $\text{VOCl}_3\text{-VO}(\text{OEt})_3\text{-Et}_3\text{Al}$ = 1:1:3 ぐらいがよい。たとえば前者の系では $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-Et}_3\text{Al}$ 系でバナジウムは V^{2+} で 1,2 ポリブタジエンができ, $\text{VO}(\text{acac})_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 系では V^{3+} でトランスポリブタジエンを生じる。交互共重合は $\text{VO}(\text{acac})_3\text{-Et}_3\text{Al-}i\text{Et}_2\text{AlCl}$ = 1:3:3 ぐらいのときできる。このときバナジウムは電位差滴定では 2 価であるが, ESR の実験では, いったん V^{2+} の 7 本線のシグナルを生じるが, これが消えて弱い会合が起こっていることを示している(第2図)。

交互共重合の機構としてはプロピレンとブタジエンの交互配位が考えられた。すなわち, プロピレン末端のときブタジエンが配位しや

第2図 VO(acac)₃-Et₃Al-Et₂AlCl 触媒の組成と
ブタジエン・プロピレン共重合体の組成(古川ら)

すいが、ブタジエン末端のとき、もしそれが二座配位の
π-アリル構造をとって、配位座が残一つしかない
ときは一座配位のプロピレンしか配位できないとし
た。このことを実験的にサポートするのはプロピレンと
ブタジエンを大量の触媒と反応させ、直ちに加水分解
して出てくる炭化水素をガスクロマトグラフにかけた結果
である。

すなわち、Et-V 結合に対してはブタジエンが結合した
生成物が主成分となり、π-アリル-V 結合に対してはブ
ロピレンが主として生ずるが、ブタジエンが結合したヘ
ブテンは生じない²²⁾。

プロピレン-イソブレン共重合ではモノマーの head-
tail の結合位置の問題が解明できる。オゾン分解の結果
では右上の図のとおりとなった²³⁾。このときイソブレン
もプロピレンもメチル基について β 位を head, α また

は γ 位を tail とすると交互のほか head, tail の規
則性がある。

ここで a, b, c は交互ユニットで全量の85%を占める。
a は head-to-tail 型, b は head-to-head 型で, c は
ランダム型であるが, b はゼロ, c はわずかである。d,
e, f はイソブレン-イソブレンダイアドで全部で6%ぐ
らい存在するが, このときも head-to-tail 型の d とラン
ダム型の f だけで, head-to-head 型の e は存在しない。

次に head と tail のどちらが先に重合したかは、電子
密度からいうと head が (−), tail が (+) になるの
で、それぞれカチオン重合とアニオン重合の攻撃位置と
なる。ポリマー末端はプロピレン-ブタジエン、プロピ
レン-イソブレン共重合とも末端ビニリデン構造をとっ
ており、アニオン重合型になっているが、プロピレン末
端における水素移動による停止と生長反応におけるモノ
マーの攻撃位置が異なっていたりすると生長反応をアニ
オン重合だと断定できないかもしれない。

アセチレンをジオレフィンやモノオレフィンに共重合
させる例はほとんどない。実用的にもアセチレンが共存
するとポリマーがゲル化しやすく、合成ゴムの重合では
アセチレンを完全に取り除くことが要求されている。し
かし最近²⁴⁾、筆者らはアセチレンをジオレフィンに共重
合させて、しかも完全にゲルのないポリマーが得られる
ようになった。ニッケル系の触媒を用いて重合するとア

セチレン含量が 18~44% までのポリマーが得られる。ブタジエンはシス 83%, トランス 10%, ビニル 7% となっている。NMR は単純で二重結合ではさまれたメチレン (2.12 δ) を持っている。

そのため、自動酸化型硬化、加硫などができ、新しい合成塗料や合成ゴムになりうるだろう。NMR のダイアド解析では Bovey 型のベルヌーイ統計が成立し、ランダム構造になっている。

5. ジオレフィンの等量構造共重合物 (Equibinary Polydiene)

Teyssié らは次のような触媒系でブタジエンやイソプレンを重合させ、シス-トランス、シス-1,4-1,2 などの 1:1 組成のポリマーを得、2 成分等量共重合 equimolecular binary polymer または equibinary polymer と名づけている。

ポリブタジエン

シス-トランス

ポリイソプレン

筆者らもブタジエンからシス 1,4-1,2 の 1:1 の組成のポリマーを別に得、また竹内らも同様のポリマーを得ている。これらの触媒系の特徴は Co や Ni 触媒に水、アルコール、酸のような活性水素化合物がかなり多く含まれていることである。とくに興味があるのは、ビスシクロオクタジエン Ni に活性リガンドを加えたときで、ホスフィンやアルコールを加えると 100% トランスとなり、トリフルオロ酢酸や *o*-ジクロロベンゼンの添加で完全に 50% トランス、50% シスになる点である。Teyssié らはこれらのポリマーが交互構造であると考えている²⁹⁾。その根拠として -40°C で 400% 延伸の試料の X 線回折図では $2\theta=22.8^\circ$ のトランス-ポリブタジエンのピークはあるが、シス-ポリブタジエンに見られる 19° のピークはないことからシス構造の連鎖はないと考えている³⁰⁾。しかしトランスのピークの存在については十分な説明がなされていない。筆者³¹⁾は筆者の触媒でつくったシス 1,4-1,2 等量共重合体のオゾン分解物を調べたところ、約 25% のコハク酸ジアルデヒドの生成を認めた。これはシス-シスの連鎖からくるもので交互構造

でないことを物語っている。しかもその量が 25% になるのはシス-シスと続く確率が $0.5^2=0.25$ になることを示しており、ランダム重合に相当することがわかった。おもしろいのは重合温度の影響で、シス含量は常に 50% であるが -15°C 以上では 1,2 が減り、トランスが少しできるようになる。このことは交互配位よりもむしろランダム配位であって、シスと 1,2 のできる確率が等しい反応性の触媒になっているものと思われる。1,2 重合はおそらく π -アリル末端となり、これが高温ではトランスになるとと思われる。対イオンはトランスの方が立体障害が小さいからである。

同様の結果は $\text{WCl}_5-\text{Et}_3\text{Al}$ 系でも得られる。このとき Et_3Al が 10 モルくらい多量に用いる³²⁾。 ^{13}C -NMR の解析によるとシス-シス、ビニル-ビニル結合のほかにはシス-ビニル交互結合があり、それぞれランダム重合の値に合うことが示された。

次に Teyssié らの行なったシス-1,4-トランス-1,4, 1:1 ポリブタジエンを Teyssié の方法でつくり、 ^{13}C -NMR で調べた。その結果、アリファティック部分がトランス-トランス ダイアド 33.8 ppm, シス-シス ダイアド 28.6 ppm, オレフィン部分がそれぞれ 131.2 ppm と 130.6 ppm にピークがあるが、トランス-シスの交互ダイアドと思われる部分はなかった。このことより Teyssié のポリマーはかなりのブロックポリマーであることが結論された³³⁾。

メカニズムについてはまだ明らかではない。Teyssié は異なる配位の交互配位を考えているようであるが、ポリマーの交互構造が否定された以上、この考えは除外されねばならない。ランダムまたはブロックに等確率で配位が起こるか、または二つのモノマーが異なる配位形式で同時に配位し、それから等速度で反応するかが考えられる。equibinary coordination または equibinary reaction であるが、alternating process ではないことだけは確かである。

6. 規則性重合と触媒の構造

以上、述べてきたように規則性を制御する因子は多くあり、これを一義的に触媒の構造と結びつけるのは困難である。しかし、原理的にいえることはイソタクトポリマーはベルヌーイ統計、または、マルコフ統計であるが、シンジオタクトポリマーはマルコフ統計でないことである。共重合では前者はブロックポリマー、後者は交互ポリマーにあたる。すなわち、前者は最低一つの因子でよいが、後者は2以上の因子が必要である。この因子として次のものがあげられる。

a. モノマーまたはポリマーへの触媒効果

1. モノマーの反応性
2. モノマーの配位能力
3. ポリマーの反応性

b. ポリマー、モノマー間の相互作用

1. 極性効果
2. 立体因子効果
3. 配位座数効果

c. ポリマー末端と前末端の相互作用

すなわち、aの場合はモノマーまたはポリマーの反応性を変えることができるが、因子が一つの場合であるから交互構造をつくるのにはむしろ不利である。bはポリマーとモノマーと二つの因子があり、交互構造の出現が期待できるし、また二つの因子が同じ方向の効果ならイソタクト構造やブロック構造にも都合がよい。cは末端と前末端との二つが触媒とキレートをつくったりする場合で、そのリジッドな構造のため末端の立体化学的特性が強くなる場合であって、極端な例では右または左巻きのヘリックス構造となり強い立体選択性を持つ。

触媒への配位は以上の効果を強めるが、さらに強力な場合は触媒に対掌体構造を持ち、その対掌性 (chirality) が生成物の立体構造に反映する。

本稿の主題である触媒の構造については多くの作用因子のうち、何がどのように働いているかを定量的に決めてゆかねばならない。なぜなら触媒の電気陰性度、配位座数、配位の対称性、立体障害、触媒の会合度など重要な因子が組み合わさっているからである。

本稿ではチーグラ触媒を中心に総説をまとめたが、その他の配位重合も重要である。プロピレンオキシドのアミノ酸亜鉛による不重合などではアミノ酸の立体因子などの効果が定量的に求められているが、ここでは省略した³⁴⁾。

文 献

- 1) 古川淳二：工化，**68**，763 (1968)；**70**，1847 (1967)；古川淳二著：「遷移金属触媒重合」，化学同人社刊 (1972)
- 2) H. L. Frisch, C. L. Mallows, F. A. Bovey: *J.*

Chem. Phys., **45**, 1565 (1966)

- 3) Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo: *Makromol. Chem.*, **156**, 207 (1972)
- 4) Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo: *Makromol. Chem.*, **152**, 15 (1972)
- 5) I. R. Peat, W. F. Reynolds: *Tetrahedron Letters*, **14**, 1359 (1972)
- 6) G. Natta: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 589 (1958)
- 7) P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi, G. Natta: *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1487 (1962)
- 8) F. Ciardelli, C. Carlini, G. Montagoli: *Macromolecules*, **2**, 296 (1969)
- 9) G. Natta, M. Peraldo, M. Farina, G. Bressan: *Makromol. Chem.*, **55**, 139 (1962)
- 10) G. Piaro, A. Panunzi: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5148 (1964)
- 11) A. R. Brause, F. Kaplan, M. Orchin: *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2661 (1967)
- 12) W. O. Crain, Jr., A. Zambelli, J. D. Roberts: *Macromolecules*, **4**, 330 (1971); A. Zambelli, G. Natta, C. Sacchi, W. O. Brain, Jr., J. D. Roberts: *Macromolecules*, **4**, 475 (1971)
- 13) A. Zambelli, A. Léty, C. Tosi, I. Pasquon: *Makromol. Chem.*, **115**, 73 (1968)
- 14) Y. Takegami, T. Suzuki: *Bull. Chem. Soc., Japan*, **42**, 848 (1969)
- 15) 古川淳二：「遷移金属触媒重合」，化学同人社刊 (1971)；T. Matsumoto, J. Furukawa: *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A 6**, 281 (1972)
- 16) T. Matsumoto, J. Furukawa: *J. Polymer Sci., A-1*, **9**, 879 (1971)
- 17) M. I. Lobach, V. A. Kormer, I. Yu Tsereteil, G. P. Kondratenkov, B. O. Babitskii, V. I. Klepikova: *J. Polymer Sci., B*, **9**, 71 (1971); *J. Polymer Sci., C*, **16**, 4351 (1965)
- 18) 住江太郎，山崎升，神原周：高化，**20**，461 (1963)
- 19) G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, F. Ciampelli: *Makromol. Chem.*, **79**, 161 (1964)
- 20) A. Kawasaki, I. Maruyama, M. Taniguchi, R. Hirai, J. Furukawa: *J. Polymer Sci., B*, **7**, 411 (1969)
- 21) J. Furukawa, R. Hirai: *J. Polymer Sci., A-1*, **10**, 681, 2139 (1972)
- 22) 古川淳二，鶴木成典，木地実夫：日化26年会2828，講演予稿集，IV，1963 (1972)
- 23) 古川淳二，鶴木成典，木地実夫：未発表
- 24) 古川淳二，川越隆博，小林英一：未発表
- 25) 古川淳二，三枝武夫，伊勢田 裕：日本特許公告，

1969-2235

- 26) 竹内安正, 市川光男: 日本化学会第 22 年会予稿集, IV, 2122 (東京 1969)
- 27) J. P. Durand, Ph. Teyssié: *J. Polymer Sci., B*, **6**, 299 (1968)
- 28) F. Dawans, Ph. Teyssié: *Makromol. Chem.*, **109**, 68 (1967)
- 29) J. P. Durand, F. Dawans, Ph. Teyssié: *J. Polymer Sci., A-1*, **8**, 979 (1970)
- 30) J. C. Marechal, F. Dawans, Ph. Teyssié: *J.*

Polymer Sci., A-1, **8**, 1993 (1970)

- 31) J. Furukawa, K. Haga, E. Kobayashi, Y. Iseda, T. Yoshimoto, K. Sakamoto: *Polymer J.*, **2**, 237 (1971)
- 32) J. Furukawa, T. Kawagoe, E. Kobayashi: *Polymer J.*, 投稿中
- 33) 古川淳二, 勝木延行, 小林英一: 未発表
- 34) J. Furukawa, Y. Kumata, Y. Yamada, T. Fueno: *J. Polymer Sci., C*, **23**, 711 (1968)

高分子学会の図書

高分子材料便覧

今日, 一般にプラスチックという名で知られている合成高分子物質は, すぐれた数々の特徴によってもてはやされ, 近年目ざましい発展を遂げたのは周知のとおりである。いまやこれなくしては, 生産活動も日常生活も大いに制約を受けるであろうといわれるほどに多量に製造され, 利用されている。そして一見似通っていてもそれぞれ性質を異にし, 中には部分的に金属に匹敵する強さを有するものや耐熱性の著しい向上など, 物性の改善は目を見張るばかりで, 宇宙ロケットに使用されたものがあるほどである。

一方, こうした多くの特長を有する高分子材料も, ひとたび用法を誤れば, その抜群の耐久性, 非腐食性のゆえに廃棄物の処理に手を焼き, いわゆるプラスチック公害に悩まされることにもなる。

すなわちこれを生かすも殺すも使い方しだいである。そのためにはなによりもまず各種樹脂の特性を的確に掌

握しなければならない。

本便覧はこうした社会的要請にこたえて, 基礎的事項や実験データを提供し, あわせて製法・用途を解説して選択の際の参考となるように編集されたものである。

記述に際しては原理や数式は最小限にとどめ, 実態に即したデータや用例をなるべく多く掲げるように努めた。このため図版・表・構造式などを多数挿入し, 学生生徒諸君にもわかりやすく記述する一方, 広範に精選された文献・参考書目のリストは, 技術者・研究家が望むなら原典にさかのぼることも可能ならしめている。そのほか, 索引にはできる限り相当する英語を付して, これのみで和英高分子用語辞典としても役立つように工夫されているのも特徴の一つである。したがって, 本書は基礎・応用・製造の各化学分野だけにとどまらず, 機械・電気・建築土木・医薬品から印刷塗装に至る広い方面で十二分に活用が可能のように配慮されている。

A 5 判・1370 頁・定価 12,000 円 会員割引特価 10,800 円 コロナ社発行

割引特価での販売は 3 月 31 日で締切らせていただきます

<購入希望される方は直接本会宛お申込み下さい>