- tech., 11 (October) 626 (1981)
- 3) Y. Doi, S. Ueki T. Keii: *Macromolecules*, 12, 814 (1979)
- 4) Y. Doi, M. Takada, T. Keii: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 1802 (1979)

土肥義治 東京工業大学工学部化学工学科 (152 東京都目黒区大岡山 2-12-1) 助手・工博
昭和 44 年東京工業大学工学部化学工学科卒, 46 年同大学院修士課程修了, 47 年より工学部化学工学科助手, 専門は触媒化学, 高分子化学, 現在の研究はプロピレンのリビング重合と立体化学, 金属クラスターの触媒作用。

共重合におけるモノマーユニット配列の規制——周期共重合の原理とスコープ 三枝武夫*

1. はじめに

まず, 上記題名の“周期共重合”を説明する。A, B の 2 種モノマーからの共重合体で定序性のものとしては, 第一に 1:1 交互共重合体: $\cdots ABABAB \cdots$ があるが, そのほかに $\cdots ABBABBAB \cdots$ などで示される若干の定序性共重合体も興味がある。しかし, これらを交互重合体とよぶのは適当でない。さらに, 三元共重合体で $\cdots ABCABCABC \cdots$ は, 1:1 交互共重合体 (alternating copolymer) が三元系に拡張されたものである。これに対して 1:1:1 三元交互共重合体 (alternating terpolymer) という語が使われてきたが, 言葉自体に問題がある。すなわち, 英語で “alternating” は二つのものを対象にしているし, 日本語の“交互”はそれほど厳密ではないが, やはり, 二つのものについての言葉である。さまざまな定序配列が出てくるとこれらを一括して表わす言葉が必要となってきた。幸い, 昨年 (1981 年), IUPAC の高分子部会の Nomenclature Commission でこのことが検討され, 総称的な言葉として “Periodic Copolymerization (Copolymer)” が提案された。大変に便利な言葉であるので, ここで使わせてもらうことにする。ただし, 正式の日本語訳はまだ決められていない。現時点では, “周期共重合”は仮のものとして考えていただきたい。

さて, 共重合におけるモノマーユニットの配列の規制は高分子合成の重要な, かつ, 興味あるテーマである。タンパク質のさまざまな特性が構成する多くのアミノ酸ユニットの特異的な配列に基づくことは広く知られている。重合化学では, 共重合体中のモノマーユニットの配列を規制する研究は, 1:1 周期 (交互)

共重合の機構を解明することからスタートした。共重合の化学は, もともと, あるホモポリマーを使用目的に改質する技術が, 共重合組成式やモノマー反応性の形となって体系化された。そのなかで, 1:1 周期共重合体 $\cdots ABABAB \cdots$ は $-AB-$ を一つの構成ユニットとする一つのホモポリマーとして考えられるものである。もはやそれは, A や B の単独ポリマーが改質されたものとみるよりは, 新しい一つのホモポリマーである。既存の二つのモノマー A と B から新しい高分子材料がつくられることになる。本稿では, 周期共重合の種類や原理を解説する。本誌は, いわゆるレビュー誌ではないので文献は総説をあげるにとどめる。

2. モノマー組み合わせの種類と機構

周期共重合には下表のように 4 種のモノマーについて, 同一種内の組み合わせと異種モノマー間の組み合わせがある。また, これら 4 種のモノマーを SO_2 や CO_2 , イソシアナートと組み合わせた系も知られている。表の枠内の数字は, 反応のタイプを示す。

タイプ-1 錯化剤を用いないラジカル共重合による。ビニルモノマーで電子供給性置換基をもつものと電子吸引性基をもつものとの組み合わせがよく知られている。両モノマー間の電荷移動錯体形成による機構や生長末端ラジカルとモノマーとの間の錯体を考える機構が出されている。

タイプ-2 アクリレートやアクリロニトリルなどのビニルモノマーをルイス酸と錯化させ, モノオレフィンと共重合させる。ラジカル機構で進む。三元系電

	極性ビニル モノマー	モノオレ フィン	ジオレ フィン	ヘテロ環 モノマー
極性ビニル モノマー	1, 2 ^{a)}		2	
モノオレ フィン	2	3 ^{b)}	3	
ジオレフィン	2	3		
ヘテロ環 モノマー	5			4, 5
SO_2	1	1	1	
CO_2				
イソシアナート				4, 5

- a) スチレン/電子供与性置換基モノマーの組み合わせ
b) エチレン/内部オレフィンの組み合わせ

* Takeo Saegusa, 京都大学 工学部
Sequence Control in Copolymerization—Principle and Scope of Periodic Copolymerizations

荷移動錯体による機構やルイス酸に配位した生長ラジカルが二つのモノマーと錯体をつくる機構が出されている。

タイプ-3 チーグラ触媒によるモノオレフィン/ジオレフィンやエチレン/内部オレフィンの組み合わせで、二つのモノマーが触媒に交互に配位する機構が考えられている。

タイプ-4 ヘテロ環モノマー間の共重合で、アニオン、カチオン、配位アニオンの機構によるさまざまな組み合わせがある。

タイプ-5 双性イオン中間体を經由する無触媒共重合で次項で述べる。

3. 無触媒交互共重合

重合はふつう触媒や γ -線、紫外線などを必要とする。ここで述べるものは、それらを使わない共重合である。原理は、求核性モノマー(M_N)と求電子性モノマー(M_E)とを組み合わせ、両者間の相互作用で双性イオン $^+M_N-M_E^-$ を発生させる。重合はこの双性イオンが一つのユニットとなって進行するので、生成するものは、 $\cdots M_N M_E M_N M_E \cdots$ の構造をもつ周期共重合体である。例として、2-オキサゾリン(1)と β -プロピオラクトン(2)との交互共重合をあげる。

2が1によって開環して生じた双性イオン4が活性中間体である。生長は、カチオン側のオキサゾリニウム環が他の双性イオンのカルボキシレートアニオンの求核攻撃によって開環することによって進行する。

この概念に立って、 M_N , M_E に対応する数種のモノマーが見いだされ、それらの組み合わせで、数多くの1:1周期共重合(20以上)が新たに開拓された。詳細は総説または原報を参照していただきたい。

環状ホスホナイト(5)は反応性の高い M_N でアクリル酸や β -プロピオラクトンと1:1周期共重合するが、また、それはアクリル酸エステル6ならびに CO_2 の二つのモノマー(M_E)を組み合わせると1:1:1周期共重合体を与える。

中間体は三元系の双性イオン7である。

最後に、2:1周期共重合の例を一つあげる。

上式に示すように、まず8と9の付加体11にもう1分子の9がついてのち閉環し(12 $\rightarrow$ 13)、最後に13の混合酸無水物結合ができて14が生成する。この14(2:1双性イオン)がユニットとなって2:1周期共重合体10を与える。

- 1) 周期共重合に関する総説(代表的なもの) 古川淳二, 小林英一: *Rubber Chem. Tech.*, **51**, 600 (1978); 弘岡正明: 石油学会誌, **20**, 1093(1977); 平井英史: *J. Polym. Sci., Macromol. Revs.*, **11**, 47 (1976); 三枝武夫: *Makromol. Chem., Suppl.*, **3**, 157 (1979)
- 2) 無触媒共重合に関する総説(おもなもの): 三枝武夫: *Angew. Chem.*, **89**, 867 (1977); *Angew.*

Chem. Internat. Ed. (English), **16**, 826(1977); *Makromol. Chem., Suppl.*, **4**, 73 (1979); *Pure and Appl. Chem.*, **53**, 691 (1981)

三枝武夫 京都大学工学部合成化学教室 (606 京都市左京区吉田本町) 教授・工博
昭和25年京都大学工学部卒。31年工博。40年より現職。現在の研究テーマは新しい重合反応の開拓, 特に“無触媒共重合”, 新しい機能性高分子の合成, 錯体触媒による有機合成反応, 二酸化炭素の化学的利用など。

不斉重合

抜井正博・井上祥平*

1. はじめに

高分子合成における規制の重要な目標の一つに, 立体化学的な規制がある。例えば, 構造上左右のある(キラルな)モノマーは通常左右の対掌体の等量混合物(ラセミ体)であるが, これから重合によって一本の高分子鎖中に左または右の構造単位のみが含まれるようなイソタクチックポリマーが生成する場合があり, これが立体特異(選択)性重合である。しかし, この場合は生成ポリマー全体では左右の構造単位は等量であり, 光学不活性である。これに対して, ラセミ体のモノマーから一方の対掌体が優先的に重合すると, 生成ポリマー中の構造単位も左右いずれかが多くなり光学活性となる。これが不斉重合の例(不斉選択重合)であり, 普通の立体特異性重合よりも一段と高度の規制が行なわれるわけで, 非常に興味深い。不斉重合を利用する光学分割も考えられるし, また同じイソタクチックポリマーでも, 左右等量のものと左あるいは右一方のポリマーとでは, 固体の構造や物性に違いのすることも期待できる。

不斉重合は, Ziegler-Natta 触媒による立体特異性重合の発見が強い動機となって1960年代に発展し, 最近再び新しい展開をみせている興味深い分野である。ここでは, 不斉重合全般について, 最近の研究例を中心に紹介する。なお, それぞれの分野については, すでにいっつかの詳しい総説^{1)~3)}がでている。

2. 不斉選択重合

2-1. 環状モノマーの不斉選択重合

環の中に左右の生じる要因(不斉中心*)のある環状モノマーの開環重合では, その不斉は生成ポリマーの主鎖に入る。

1962年, 筆者らは, プロピレンオキシド(1, R=CH₃)の重合において光学活性の触媒, 例えばジエチル亜鉛(Et₂Zn)-(+)・ボルネオール系を用いると生成ポリマー中では(R)単位が, また未反応モノマーは(S)体が過剰となることを見いだした^{4), 5)}。

この後, 種々の環状モノマーの不斉選択重合が報告されているが, エポキシド^{1), 2)}, エピスルフィド^{2), 3)}, α-アミノ酸 N-カルボン酸無水物(α-アミノ酸 NCA³⁾)^{1), 3), 4)} については特に詳しい研究が行なわれ総説も出ている。ここではラクトン4の不斉選択重合を中心に最近の例を紹介する。

Spassky らは, エピスルフィドの不斉選択重合において高い選択率を示した Et₂Zn-(+)-3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール系触媒⁶⁾を用いて, α-メチル-α-n-プロピル-β-プロピオラクトン(4, R=CH₃, R'=C₂H₅, R''=H)の不斉選択重合を行ない, 光学活性なポリマーを得た⁶⁾。また竹市らは, 光学活性な配位子を持つ Co(II) Schiff 塩基錯体⁷⁾と AlEt₃の系で β-ブチロラクトン(4, R=R'=H, R''=CH₃)の不斉選択重合を行なっている⁸⁾。

* Masahiro Nukui・Shōhei Inoue, 東京大学 工学部 Asymmetric Polymerization