不斉場を利用する不斉重合としては、包接化合物（最近の例^{21), 22)}、ミセル²³⁾、アミノ多糖類²⁴⁾、溶媒²⁵⁾などがこれまでに用いられているが、これらについては箕浦らの総説⁴⁾に詳しく紹介されている。

4. コンホーメーションによる光学活性ポリマー

ポリマーに真の不斉炭素が存在しない場合でも光学活性ポリマーが得られる場合がある。結城、岡本²⁶⁾は、(一)-スバルテイン-*n*-ブチルリチウム系触媒を用いてトリフェニルメチルメタクリレート(TrMA: 9, R=—CPh₃)の重合を行ない、光学活性ポリマーを得た。この光学活性は、イソタクチックなポリ TrMA がらせん構造をとり、重合中に一方の巻き方が優先するためと思われる。

文 献

- 1) 鶴田禎二：有合協誌，30周年記念号，55 (1972)
- 2) P. Sigwalt: *Pure Appl. Chem.*, **48**, 257 (1976)
- 3) 結城平明，岡本佳男：化学工業，**29**, 609 (1978)
- 4) S. Inoue: *Adv. Polym. Sci.*, **21**, 91 (1976)
- 5) 土井内太流，箕浦有二：化学，**34**, 332 (1979)
- 6) S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa: *Makromol. Chem.*, **53**, 215 (1962)
- 7) T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, J. Furukawa: *ibid.*, **55**, 230 (1962)
- 8) N. Spassky, A. Leborgne, M. Reix, R. E. Prud'homme, E. Bigderi, R. W. Lenz: *Macromolecules*, **11**, 716 (1978)

- 9) 竹市 力，鶴田禎二： *Polym. Preprints, Jpn.*, **30**, 129 (1981)
- 10) M. Sepulchre, N. Spassky: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 261 (1981)
- 11) P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3888 (1963)
- 12) T. Higashimura, Y. Hirokawa: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1137 (1977)
- 13) Y. Okamoto, K. Ohta, H. Yuki: *Macromolecules*, **11**, 724 (1978)
- 14) Y. Okamoto, H. Gamaike, H. Yuki: *Makromol. Chem.*, **182**, 2737 (1981)
- 15) 隅田 弘：ポリマーダイジェスト，**32**, 2 (1980)
- 16) G. J. Schmitt, C. Schuerch: *J. Polym. Sci.*, **45**, 313 (1960)
- 17) K. Matsuzaki, T. Sugimoto: *Makromol. Chem.*, **164**, 127 (1973)
- 18) M. Kurokawa, Y. Minoura: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3297 (1979) およびそれに含まれる文献
- 19) G. Natta, M. Farina, M. Donati: *Makromol. Chem.*, **43**, 251 (1961)
- 20) M. Nukui, Y. Ohkatsu, T. Tsuruta: *Makromol. Chem.*, **182**, 2209 (1981)
- 21) M. Miyata, Y. Kitahara, K. Takemoto: *Polym. J.*, **13**, 111 (1981)
- 22) M. Farina, G. D. Silvestro, P. Sozzani: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 51 (1981)
- 23) T. Doiuchi, Y. Minoura: *Macromolecules*, **11**, 483 (1978)
- 24) 片岡清一，安東忠直：高分子論文集，**37**, 375 (1980)
- 25) M. Yoshihara, T. Maeshima: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1269 (1981)
- 26) Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4763 (1979)

坂井正博 東京大学工学部合成化学教室 (113 東京都文京区本郷 7-3-1) 大学院生
井上祥平 同上，教授・工博
昭和31年京都大学工学部工業化学科卒。倉敷レイヨン，京大助手，東大工学部助教授を経て53年より現職。専門は高分子合成，生体関連高分子。

ビニル重合—立体構造の規制

畑田耕一*

ビニル重合における規制については、反応速度、生成ポリマーの分子量とその分布、立体規則性、異種構造、共重合体のモノマー連鎖分布あるいは不斉重合などが問題となる。本稿ではこれらのうち立体構造の規制の問題に焦点を絞り、最近の動向のいくつかを簡単に紹介し、展望を試みたいと思う。

1. 活性種の多様性

メタクリル酸メチルをトルエン中 BuLi で重合させるとイソタクト (*it*) ポリマーになることはよく知られているが、その tacticity はあまり高くはない。Grignard 試薬を開始剤に用いると適当な条件では triad の isotacticity が 90% を越えるポリマーができる。EtMgBr-(一)-スバルテイン錯体はメタクリル酸エステルの有効な不斉選択触媒であるが、この錯体で(S)-(一)-メタクリル酸 α -メチルベンジルを重合させるとほぼ完全な *it*-ポリマーになる¹⁾。

* Koichi Hatada, 大阪大学 基礎工学部
Vinyl Polymerization—Stereoregulation

立体規則性のあまり高くないポリマーを生成する重合系ではいくつかの立体規則性の異なるポリマーをつくる活性種が共存していて、これらの消長によって生成ポリマー全体の tacticity が決まっていることが意外に多い²⁾。このような場合には、各々の活性種の性質をよく調べて反応の機構を明らかにすれば立体規則性の高いポリマーを合成できるようになる。

たとえば、メタクリル酸エチルをトルエン中 BuLi を用いて -78°C で重合させて得られるポリマーは *is*-ポリマー、シンジオタクト (*st*) ポリマーおよびオリゴマーの混合物で溶媒分別などにより三つの成分に分けることができる^{2d)}。この重合では、重合の開始段階で BuLi とモノマーのカルボニル基との反応によりブチルイソプロペニルケトンと LiOC_2H_5 とが生成するがこの LiOC_2H_5 が配位した生長鎖は *st*-ポリマーを、そうでない生長鎖が *is*-ポリマーをつくる。またオリゴマーができるのは、生長しかけたアニオンが反応性の高いブチルイソプロペニルケトンの攻撃を受けて反応性の低いアニオンに変わるためであることが、重水素化モノマーを用いた研究によって明らかにされた^{2f), 3), 4)}。それで、BuLi に比べてカルボニル攻撃を起こしにくい 1,1-ジフェニルヘキシリチウムを用いると *is*-ポリマーのみを得ることができ、オリゴマーの生成もほぼ完全に抑えることができる^{2d)}。重合温度による立体規則性の相違は、 LiOC_2H_5 の配位の程度が異なるためと考えられている^{2d)}。他のメタクリル酸エステルでも同様であり、LiOR の生成量の多い重合系ほど生成ポリマーの isotacticity が低い^{2d)}。

LiOR の影響は重合法によってもコントロールすることができる。MMA の BuLi による重合を、モノマー溶液上に開始剤を静かに加えて、そのままかくはんしないで重合させる、いわゆる“静置重合法”¹⁹⁾ によると、通常の方法よりも *is*-含量の高いポリマーが得られる。*is*-含量が向上するのは開始反応で生成した LiOR が未反応の BuLi と錯体を作って開始剤溶液層中にとどまり、モノマー溶液に入っていないためである。この方法により通常の方法では *is*-ポリマーにならないメタクリル酸エステルからも *is*-含量の高いポリマーを得ることができる²⁾。

2. ヘテロタクトポリマーの合成

ヘテロタクトポリマーは *is*- や *st*-ポリマーに比べて高次の規則性ポリマーであるためその合成は難しく、研究報告の数も少ない⁷⁻¹¹⁾。また、tacticity の高いものも得られていない。 α -フェニルアクリル酸メチルのように置換基の比較的高いモノマーをテトラヒドロフラン中 octyl K により重合させると、ヘテ

ロタクト含量が 70 % 近いポリマーの得られることが報告されている。メタクリル酸エステルでは、メタクリル酸イソプロピルあるいはシクロヘキシルのような二級アルコールのエステルが最もヘテロタクトポリマーになりやすく、三級アルコールのエステルでは逆に置換基の大きいものほどヘテロタクト含量が低下する。またトルエン中の重合ではヘテロタクトポリマーは得られない¹¹⁾。これらの結果から、ヘテロタクトポリマーができるためにはまず *st*-付加の起こりやすい重合条件が必要であると考えられる。このような条件で、モノマーおよび対イオンの立体障害のために *st*-付加が二つ続くことが困難な場合には、*st*-付加と *is*-付加が交互に起こってヘテロタクトとなる。置換基が大きすぎると *st*-付加が起こり難くなるので、適当な大きさが必要である。このような生長反応での対カチオンの働きを解明するのが heterotacticity 向上への残された課題の一つと思われる。

3. ラジカル重合における立体規制と場の効果

ラジカル重合によって高い立体規則性を持つポリマーをつくることは困難なことが多いが、特殊な場の効果を利用した研究が次第に増えつつある。

包接化合物を用いるジエンの立体規則性重合ではデオキシコール酸のような不斉なホスト分子を用いた不斉誘導重合に成果があがっている¹²⁾⁻¹⁴⁾。不斉な界面活性剤を用いた乳化重合でも不斉誘導が起こる^{15), 16)}。ミセル界面が反応の立体規制に重要な役割を果たしていることを示すもので、今後、立体規則性ポリマーの合成にも応用が可能であろう。液晶モノマーあるいは液晶溶媒中での非液晶モノマーの重合でも、立体規制への効果があるという報告がいくつか見受けられる¹⁷⁾⁻¹⁹⁾。モノマーの単分子膜を紫外線照射して生成するポリマーの立体規則性は、溶液重合で得られたものと若干異なるともいわれている²⁰⁾。NMR 装置の感度の向上にともなってその正確な構造がわかるようになれば興味ある結果が得られることと思われる。

磁場による重合反応制御の試みとして、最近、油性開始剤を用いたスチレンの光乳化重合で数百ガウス程度の磁場をかけると重合速度と分子量の増大することが見いだされ、その機構が明らかにされた²¹⁾。磁場による重合速度の増大は MMA のポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル存在下の重合でも報告されており²²⁾、また MMA の紫外線による重合では磁場による *st*-含量の増大が報告されている²³⁾。今後の展開が期待される。

ポリマー分子鎖による立体規制の試みも多い。たとえば PMMA のステレオコンプレックスを応用した重

合反応の研究がある^{24),25)}。キトサンの存在下でメタクリル酸を重合させると、光学活性で *it*-含量の多いポリマーになることが報告されている²⁶⁾。

4. スチレンのアニオン重合と立体規則性

スチレンの立体規則性重合についての研究は、このポリマーの ^1H NMR スペクトルがかなり複雑で重水素化などの手法を用いてもその立体規則性を正確に求めることができないことなどにより、しばらく途絶えていた。近年、 ^{13}C NMR スペクトルでフェニル基の C_1 炭素のシグナルが *tactic pentads* で、またメチレン基の吸収が *hexads* によって分裂することがわかり^{28)~29)}、アニオン重合の研究が生長鎖アニオンのモデル化合物の研究なども含めて活発に行なわれるようになった^{34)~37)}。トルエン中、 BuLi あるいは Na Naphthalene を用いて重合させると *st*-含量の多いポリスチレンが生成し、対カチオンが K , Cs とかさ高くなるにつれてポリマー中の *it*-含量が増加することがわかっており、カチオンと末端フェニル基との相互作用が増大するためと考えられている。またヘプタンあるいはトルエン中、 BuLi による重合をモノマーあるいはモノマーと溶媒の両方に水を飽和させて行なうと *it*-ポリマーとアタクトポリマーの混合物の生成することが確かめられ³⁸⁾、 BuLi による *it*-ポリマーの生成が微量の水分の混在によるという推定³⁹⁾がほぼ 20 年ぶりに確かめられた。ただし、ポリスチレンの ^{13}C は NMR スペクトルはかなり複雑で、現在なお NMR による正確な立体規則性決定のためのたゆみない努力が続けられている^{40),41)}。

5. おわりに

立体規則性重合の当面の課題は、できるだけ多種類のモノマーから 100 % 規則性のポリマーを得ること、およびポリマーの用途によって任意の規則性のものを正確に合成することである。いずれの場合も信頼性の高い分析技術との協同が不可欠である。これまであまり表だって取り上げられていないが、頭-頭結合などの異種結合の制御も問題になる。また高分子の機能をよりよく利用するために、その物性や化学反応と立体規則性との関連を調べる研究も今後ますます盛んになるものと考えられる。

文 献

- 1) Y. Okamoto, K. Ohta, H. Yuki: *Macromolecules*, **11**, 724 (1978)
- 2) たとえば, (a) K. Hatada, S. Kokan, T. Nii-nomi, K. Miyaji, H. Yuki: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2117 (1975); (b) P.

- Vičák, J. Trekoval: *Makromol. Chem.*, **176**, 2595 (1975); (c) B. O. Bateup, P. E. M. Allen: *Eur. Polym. J.*, **13**, 761 (1977); (d) K. Hatada, T. Kitayama, H. Sugino, Y. Umemura, M. Furomoto, H. Yuki: *Polym. J.*, **11**, 989 (1979); (e) P. Vičák, J. Trekoval: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 485 (1980); (f) K. Hatada, T. Kitayama, S. Okahata, H. Yuki: *Polymer Preprints, Japan*, **30**, 1152 (1981); (g) K. Hatada, T. Kitayama, H. Yuki: *Polymer Preprints, Japan*, **31**, 217 (1982); (h) K. Matsuzaki, H. Tanaka, T. Kanai: *Makromol. Chem.*, **182**, 2905 (1981); (i) B. L. Erussalimsky, E. Yu. Melenevskaya, V. N. Sgonnik: *Acta Polymerica*, **32**, 183 (1981)
- 3) K. Hatada, T. Kitayama, K. Fujikawa, K. Ohta, H. Yuki: *Anionic Polymn: Kinetics, Mechanisms, Synthesis*, James E. McGrath, Ed., ACS Symposium Series, **166**, 327 (1981)
- 4) K. Hatada, T. Kitayama, S. Okahata, H. Yuki: *Polym. J.*, **13**, 1045 (1981)
- 5) (a) K. Hatada, M. Furomoto, T. Kitayama, Y. Tsubokura, H. Yuki: *Polym. J.*, **12**, 193 (1980); (b) K. Hatada, M. Furomoto, Y. Umemura, H. Yuki: *Polym. J.*, **12**, 343 (1980)
- 6) K. Hatada, M. Furomoto, T. Kitayama, Y. Tsubokura, H. Yuki: *IUPAC MACRO 82*, Amherst, Massachusetts, July 1982
- 7) S. Nozakura, T. Okamoto, K. Toyora, S. Murahashi: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1043 (1973)
- 8) S. Nozakura, S. Ishihara, Y. Inaba, K. Matsumura, S. Murahashi: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1053 (1973)
- 9) E. G. Brame, Jr., O. Vogl: *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A1**, 277 (1967)
- 10) M. Goodman, J. Brandrup: *J. Polym. Sci., A*, **3**, 377 (1965)
- 11) K. Hatada, H. Sugino, H. Ise, T. Kitayama, Y. Okamoto, H. Yuki: *Polym. J.*, **12**, 55 (1980)
- 12) M. Miyata, K. Takemoto: *Polym. J.*, **9**, 111 (1972)
- 13) K. Takemoto, M. Miyata: *J. Macromol. Sci., -Rev.*, **C18**, 83 (1980)
- 14) M. Miyata, Y. Kitahara, K. Takemoto: *Polymer Bulletin*, **2**, 671 (1980)
- 15) T. Doiuchi, M. Minoura: *Macromolecules*, **10**, 260 (1977)
- 16) T. Doiuchi, K. Kubouchi, Y. Minoura: *Macromolecules*, **10**, 1208 (1977)
- 17) A. Blumstein, N. Kitagawa, R. Blumstein: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 215 (1971)
- 18) 讃井浩平, 今村博司, 緒方直哉: 高分子論文集, **34**, 249 (1977)
- 19) A. B. Biswas, D. D. Deshpande, A. V. Rao: *Polymer*, **21**, 548 (1980)
- 20) D. Naegle, H. Ringsdorf: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2821 (1977)

- 21) N. J. Turro, M. Chow, C. Chung, C. Tung: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7391 (1980)
 - 22) M. Imoto, K. Nomoto: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 703 (1981)
 - 23) C. -H. Chou, C. -S. Su: *Tzu Jan Tsa Chih*, **1980**, 3 (11) 877; *CA*, **94**, 84684c
 - 24) R. Buter, Y. Y. Tan, G. Challa: *J. Polym. Sci., A-1*, **10**, 1031 (1972); *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1013, 2973 (1973)
 - 25) T. Miyamoto, S. Tomoshige, H. Inagaki: *Makromol. Chem.*, **176**, 3035 (1975)
 - 26) 片岡清一, 安東忠直: 高分子論文集, **37**, 185 (1980); **38**, 797, 821 (1981)
 - 27) Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chûjô: *Makromol. Chem.*, **156**, 207 (1972)
 - 28) K. Matsuzaki, T. Uryu, K. Osada, T. Kawamura: *Macromolecules*, **5**, 816 (1972)
 - 29) K. Matsuzaki, T. Uryu, T. Seki, K. Osada, T. Kawamura: *Makromol. Chem.*, **176**, 3051 (1975)
 - 30) K. Matsuzaki, T. Uryu, K. Osada, T. Kawamura: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2873 (1974)
 - 31) T. Uryu, T. Seki, T. Kawamura, A. Funamoto, K. Matsuzaki: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 3035 (1976)
 - 32) J. C. Randall: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 889 (1975)
 - 33) S. Suparno, J. Lacoste, S. Raynal, J. F. Regnier, F. Schué, R. Sempere, J. Sledz: *Polym. J.*, **12**, 861 (1980)
 - 34) T. Uryu, T. Seki, T. Kawamura, A. Funamoto, K. Matsuzaki: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 3035 (1976)
 - 35) T. Uryu, T. Kawamura, K. Matsuzaki: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2019 (1979)
 - 36) K. Matsuzaki, Y. Shinohara, T. Kanai: *Makromol. Chem.*, **181**, 1923 (1980)
 - 37) S. Suparno, J. Lacoste, S. Raynal, J. Sledz, F. Schué: *Polym. J.*, **13**, 313 (1981)
 - 38) T. Kawamura, T. Uryu, K. Matsuzaki: *Makromol. Chem.*, **180**, 2001 (1979)
 - 39) D. J. Worsfold, S. Bywater: *Makromol. Chem.*, **65**, 245 (1963)
 - 40) T. K. Chen, T. A. Gerken, H. J. Harwood: *Polymer Bulletin*, **2**, 37 (1980)
 - 41) D. L. Trumbo, T. K. Chen, H. J. Harwood: *Macromolecules*, **14**, 1139 (1981)
- 畑田耕一 大阪大学基礎工学部合成化学科 (560 豊中市待兼山町 1-1) 助教授・理博
昭和 32 年大阪大学理学部化学科卒。ダイセル中研を経て 42 年より現職。専門は高分子化学, NMR の高分子化学への応用

α -アミノ酸 N-カルボキシ無水物 (NCA) の重合 今西幸男*

1. 反応機構, 重合速度, 重合度, 重合度分布の規制

α -アミノ酸 NCA (I) は C², N³, C⁵ の 3 箇所が求電子性の反応点である。開始剤としてはアミン, 金属アルコキッド, 金属カルボキシラート, 金属アルキルな

どが使用されるが, これらは塩基あるいは求核剤として挙動する。このため, NCA の重合の反応機構は複雑をきわめる。反応機構が確立している代表的なケースを下に紹介する^{1,2}。

塩基性のあまり高くない第一アミンによる N-非置換 NCA の重合の開始反応は (1)~(3) 式で表わされる。

反応 (1), (2), (3) において IV を R'NH₂ に置き

* Yukio Imanishi, 京都大学 工学部
Polymerization of α -Amino Acid N-Carboxyanhydride (NCA)