チーグラール・ナツタ触媒の発見から 30 余年を経て不均一系触媒である Mg 担持 Ti 触媒の開発が一段落した現在、均一系チーグラール触媒が注目を集めている。特に水と AlMe_3 の反応で得られるメチルアルミノキサン $(\text{AlCH}_3\text{O})_n$ と有機遷移金属化合物からなる可溶系の Kaminsky 触媒に関する研究が世界中で活発に行われはじめた。その結果、触媒の配位子を変えることにより、従来の固定概念を覆し、可溶系でもアイソタクチック、あるいはシンジオタクチック重合の可能なことがわかった¹⁾。なかでも、筆者らは、メチルアルミノキサンを用いた触媒系により、高融点 (270°C) かつ結晶化速度の速いシンジオタクチックポリスチレン ($rr \approx 100\%$) の合成に世界で初めて成功した²⁾。その後、シンジオタクチックポリスチレンに関する多くの研究が報告され、しだいにその重合反応の全貌が明らかになりつつある。以下に最近の結果を中心に紹介する。

i) 重合機構

スチレンモノマーの挿入反応は、重合初期の反応生成物のガスクロマトグラフィーによる解析から、Secondary insertion であることが確認された。また、多量のエチルベンゼンの副生が認められることから、スチレン挿入後、 β -水素脱離がおこって、金属-水素結合が形成され、この構造が活性点になると考えられている³⁾。NMR による反応生成物の解析でも同様の結果が得られている⁴⁾。さらに、重水素化スチレンの共重合の結果から、2 重結合の開鎖機構はシス開裂であることが結論されている⁵⁾。曾我ら⁶⁾ は、スチレンの共重合の結果から、この重合反応は配位カチオン機構であると推定している。

ii) ポリマー構造

ポリマー構造についても IR、X 線解析などにより数多くの研究がなされ、溶融後結晶化したサンプル (α -型結晶) は平面ジグザグ構造 (図 1a) を、またキャストフィルムから結晶化したサンプル (β -型結晶) はラセン構造 (図 1b) を示すという興味深い結果が報告されている。平面ジグザグ構造はラセン構造より安定なため、 180°C 付近で β 構造から α 構造への相転移が見られる⁷⁾。また、Greis ら⁸⁾ は、3 本のポリマー骨格が 1 つにまとまったクラスター構造の存在を示唆する結果を得ている。

以上はシンジオタクチックポリスチレンについての研究成果のほんの一部であり、まだまだ興味深い結果

図 1 シンジオタクチックポリスチレンの分子構造

が沢山ある。さらに触媒の研究が進めば、ポリマーの構造をより厳密に制御できる触媒の出現も夢ではないと確信している。

文 献

- 1) W. Kaminsky *et al.*: *Angew. Chem.*, **97**, 507, (1985); J.A. Ewen: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988)
- 2) N. Ishihara: *Macromolecules*, **19**, 2464 (1986); 石原伸英: 高分子, **36** [8] 604 (1987) など
- 3) N. Ishihara: D. Phil. Thesis, Oxford 1990
- 4) A. Zambelli: *Macromolecules*, **20**, 2035 (1987)
- 5) 三谷尚洋ら: 第 37 回高分子学会年会講演要旨集, 1152 (1988)
- 6) K. Soga *et al.*: *Macromolecules*, **23**, 953 (1990)
- 7) M. Kobayashi *et al.*: *ibid.*, **22**, 4377 (1989)
- 8) O. Greis *et al.*: *Polymer*, **30**, 590 (1989)

石原 伸英 Nobuhide Ishihara (出光興産 (株) 中央研究所・主任研究員, D. Phil., 専門=配位重合, 有機金属化学)