図 16 脱塩酸速度 R_P の温度依存性

かは、なお検討を要することと思われる。

3.11 脱塩酸の温度依存性

3.10 における試料 2 を用い、140, 160, 180°C の各温度において、脱塩酸速度を測定し、結果を図 15 に示した。これを用いて脱塩酸速度の対数と絶対温度の逆数をそれぞれ両軸としてプロットした図 16 の直線の勾配から活性化エネルギーを求めると

$$E = 18.8 \text{ kcal/mol}$$

なる値が得られた。

メタクリル酸エステルの重合における立体化学

(昭和 40 年 4 月 20 日 受理)

金井 宏 倅*・榎 本 勉*・鶴 田 禎 二**

メタクリル酸メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチルおよびそのほかに二、三のメタクリル酸エステルのラジカルならびにアニオン重合を行ない、得られた重合体を加水分解してポリメタクリル酸とし、さらにメチル化してポリメタクリル酸メチルに変えた後、NMR によって各ポリメタクリル酸メチルの立体規則度を定量した。Bovey, Miller, Coleman, 笛野らがそれぞれ定義した“persistence”の確率, σ , P_{add} , P_{old} , ρ , σ_2 を求めると, “penultimate”効果の寄与はエステル基, 触媒, 溶剤, 重合温度によって変化し, さらにエステル基の効果はフリーラジカルとフリーイオン重合とで異なり, また配位アニオン重合においては金属の性質によって影響を受けることを認めた。

1 緒 言

アクリル酸またはメタクリル酸エステルの立体規則性重合は Miller ら¹⁾ および Fox ら²⁾ によって開拓された。著者らはここ数年間さまざまなアニオン触媒を用いてアクリル酸およびメタクリル酸エステル, あるいはそれらの関連化合物の立体規則性重合を試みて来た結果^{3,4,5,6)} 次のような顕著な事実が明らかになった。すなわち, エステル残基としてのアルキル基の影響はポリアクリル酸エステルとポリメタクリル酸エステルとではいちじるしい対照を示すこと, 例えばポリアクリル酸エステルでは分岐アルキルエステルが結晶化しやすいのに対し, メチルエステルのように立体的に小さいか, または *n*-ブチルエステルのように分岐を

もたないアルキルエステルでは結晶化しない⁸⁾。これに反してポリメタクリル酸エステルでは, メチルエステルが結晶化²⁾, 分岐をもつ *sec*-ブチルエステルは結晶化しない⁵⁾。最近メタクリル酸メチルのラジカルあるいはアニオン触媒による立体規則性重合についての広汎な研究が数多く報告された⁷⁾。またメチル以外のメタクリル酸エステル, たとえばメタクリル酸 β -(*N*-カルバジル)エチル⁹⁾, *l*-メンチル⁹⁾, *sec*-ブチル¹⁰⁾, *t*-ブチル¹¹⁾の立体規則性重合の報告が提出されているが, エステル基の効果についての系統的な研究はまだないようである。

- 7) a) F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.* 46, 59 (1960); b) T. G. Fox, H. W. Schnecko, *Polymer* 3, 575 (1962); c) W. E. Goode, F. H. Owens, R. P. Fellmann, W. H. Snyder, J. E. Moore, *J. Polymer Sci.* 46, 317 (1960); d) A. Nishioka, H. Watanabe, K. Abe, Y. Sono, *ibid.* 48, 241 (1960); e) D. L. Glusker, E. Stiles, B. Yoncoskie, *ibid.* 49, 297 (1961); f) D. L. Glusker, J. Lysloff, E. Stiles, *ibid.* 49, 315 (1961); g) D. L. Glusker, R. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 187 (1964).
- 8) G. Natta, P. Longi, E. Pellino, *Makromol. Chem.* 71, 212 (1964);
- 9) H. Sobue, K. Matsuzaki, S. Nakano, *J. Polymer Sci. A* 2, 3339 (1964).
- 10) 松崎, 久保田, 石田, 江藤, 板垣, 祖父江, 工化 65, 600 (1962).
- 11) 松崎, 石田, 館野, 朝倉, 為田, 長谷川, 第 13 回高分子討論会講演集 (1964) p. 87,

* Hiroyoshi KANAI, Tsutomu MAKIMOTO 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田。

** Keiji TSURUTA 東京大学工学部合成化学科教室：東京都文京区本郷。

- 1) M. C. Miller, C. E. Rauhut, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4115 (1958).
- 2) T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Cratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, *ibid.* 80, 1768 (1958).
- 3) 榎本, 鶴田, 古川, 工化 65, 279 (1962); T. Makimoto, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* 50, 116 (1961).
- 4) 鶴田, 神田, 古川, 工化 66, 92 (1963).
- 5) 鶴田, 近西, 未発表
- 6) 鶴田, 榎本, 中山, 工化 68, 1113 (1965).

前報⁶⁾ではアニオン重合における対カチオンの効果について検討した。

本報では主としてメタクリル酸メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチルエステルをモノマーに選んで典型的な数種の条件下で生成するポリマーの立体規則度を定量し、Bovey¹²⁾, Miller¹³⁾, Coleman¹⁴⁾, 笛野¹⁵⁾らの提唱するモデルに基づいて“persistence”の確率, σ , P_{add} , P_{alt} , ρ , σ_2 を求め、エステル残基の効果について定量的な検討を加えた。

2 実 験

2.1 モノマー

メタクリル酸メチル、エチル、イソプロピルは市販品を常法¹⁶⁾により精製した。bp はそれぞれ 45.8~46.0°C/100 mmHg, 45.6~46.0°C/45 mmHg, 45.8~46.3°C/36 mmHg であった。

メタクリル酸 *t*-ブチル¹⁷⁾, DL-イソボルニル, 2,4,6-トリフェニルベンジル¹⁸⁾はメタクリル酸クロリド, *t*-ブタノール, DL-イソボルネオール, 2,4,6-トリフェニルベンジルアルコールからピリジン存在下で合成した。前3者の沸点はそれぞれ 64.4°C/66 mmHg, 96.5~97.5°C/5 mmHg; 最後のモノマーの mp 129.5~130.5°C であった。

メタクリル酸 D-ボルニルはメタクリル酸メチルと D-ボルネオールとのエステル交換により合成した。bp 88.5~89.0°C/4mmHg

2.2 溶剤および触媒

ジエチルエーテル, テトラヒドロフラン, トルエンは常法により精製した。

ラジカル触媒は市販品を精製して用いた。水素化アルミニウムリチウムは前報⁶⁾に述べたものを使用した。*n*-ブチルリチウムは塩化 *n*-ブチルと金属リチウムとからヘキサン中で合成した。ストロンチウム亜鉛テトラエチル¹⁹⁾はトルエン中, ジエチル亜鉛と過剰の金属ストロンチウムとから合成し, トルエンに分散させた状態で使用した。臭化フェニルマグネシウムは, エーテル中で合成した後, トルエンを加えて加熱しエーテルをできるだけ除去した“トルエン処理液”^{7d)}を使用した。臭化 *n*-ブチルマグネシウムはエーテル中で合成したものを使用した。それぞれの触媒の濃度は触媒を塩酸で分解し過剰の塩酸を水酸化ナトリウムで滴定した。

2.3 重合およびポリマーの精製

窒素置換した封管中, 所定の温度に重合率が十分高くなるまで重合させたのち, 反応混合物を塩酸性メタノール (メタノール: 水 = 4:1~1.5 体積比) に投入して生成ポリマーを分離し, 50°C で減圧乾燥した。ついでクロロホルムまたはアセトン-含水メタ

ノール系を用いて 1~2 回再沈殿を行ない, 同様に乾燥して精製ポリマーを得た。

2.4 ポリメタクリル酸エステルの加水分解

ポリメタクリル酸エステルの加水分解反応は Loeb¹⁾の方法によった。ポリメタクリル酸エステルを濃度が 0.1 mol/l になるように濃硫酸中に加え, 室温でかきまぜた。ポリマーは 10~24 時間で溶解し, それ以後反応は均一に進行した。かきまぜを 200~300 時間続けたのち, 黄色あるいは褐色^{※1)}の硫酸溶液を氷水に投げこみ析出したポリメタクリル酸をろ過し乾燥した。ついでメタノールまたはジメチルホルムアミドに溶解し, エーテルまたは希塩酸で再沈殿して精製した。

ポリメタクリル酸の赤外吸収スペクトルは日本分光製 402 G によって測定した。

2.5 ポリメタクリル酸のエステルのエステル化

Katchalsky²⁾の方法に従い, ジアゾメタンと反応させてポリメタクリル酸メチルを得た。乾燥したポリメタクリル酸 0.2 g にジアゾメタンのベンゼン溶液 (濃度約 0.44 mol/l) 20 ml を加えると窒素ガスの発生を伴って反応は進行した。一晚放置後さらに 10 ml を加えときどきふりまぜた。ろ過後, 凍結乾燥したのち, アセトンに溶解し, 石油エーテルで沈殿して精製した。

2.6 ポリメタクリル酸メチルの核磁気共鳴スペクトルと立体規則度の定量

ポリメタクリル酸メチルの NMR は濃度 5~10 wt% のクロロホルム溶液を Varian-V 4311 (60 Mc) 装置で温度 65~85°C で測定した。立体規則度 *i*, *h*, *s* は帰属される α -メチル基の 3 本のシグナル面積を定量して決めた^{※2)}。

3 結 果

3.1 ラジカル触媒ならびにアニオン触媒によるメタクリル酸エステルの重合

メタクリル酸エステルのラジカル重合およびアニオン重合の結果を表 1 A, 1 B に示した。

SrZnEt₄ 触媒は不溶性のためこの系の重合だけは不均一系であったが, 他はすべて均一系の重合であった。アルキル基による重合活性の差がいちじるしく現われる重合系は LiAlH₄-Et₂O と SrZnEt₄ 触媒系で, メタクリル酸エチル, イソプロピルの差は小さいが, *t*-ブチルでは目立って重合速度が小さくなる。LiAlH₄-Et₂O 系触媒の場合に, メタクリル酸メチルの重合率がわるいのは重合が進行してくると, ポリマーが沈殿して生長末端がポリマー中にとりかこまれ, モノマーが拡散しにくいためと解される。

ポリメタクリル酸アルキルの立体規則性に起因する赤外吸収バンドについては, すでにいくつかの報告がある^{10,11)}。代表的なア

12) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, *J. Polymer Sci.* 44, 173 (1960).

13) R. L. Miller, *ibid.* 56, 375 (1962).

14) B. D. Coleman, T. G. Fox, *ibid.* A2, 3183 (1963).

15) R. A. Shelden, T. Fueno, T. Tsunetsugu, J. Furukawa, *ibid.* B, 3, 23 (1965).

16) “高分子実験学講座, 9, 単量体合成法” 共立 (1957) p. 140.

17) J. Heyboer, A. J. Staverman, *Rec. Trav. Chim.* 69, 738 (1960).

18) G. Greber, G. Egle, *Makromol. Chem.* 40, 1 (1960).

19) H. Gilman, R. N. Meals, G. O'Donnell, L. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 268 (1943).

20) E. M. Loeb, J. J. O'Neill, *J. Polymer Sci.* 45, 538 (1960).

※1) ポリメタクリル酸 2,4,6-トリフェニルベンジルのときは紺青色を示した。

21) A. Katchalsky, H. Eisenberg, *J. Polymer Sci.* 6, 145 (1951).

※2) その方法は, 最も大きなピークについて対称になるように折り返し, 全体からそのピークを差しひき残る部分について順次同様の操作を行なって 3 本のピークを分離した。それぞれのピークの面積は, シンプソン法で計算して定量した。

表 1A メタクリル酸アルキルのラジカル重合およびアニオン重合

触媒	メタクリル酸エステルのアルキル基 ^{d)}	溶剤 ^{c)}	重合温度(°C)	重合時間(hr)	重合率(%)
BPO ^{a)}	メチル	—	60	0.75	71.2
	エチル	—	70	1.2	91.3
	イソプロピル	—	70	1.0	71.2
	t-ブチル	—	70	1.0	93.0
LiAlH ₄ ^{b)}	メチル	エーテル	-70	27	17.2
	メチル	THF	-70	120	98.6
	エチル	エーテル	-70	3.0	88.5
	エチル	THF	-70	120	100
	イソプロピル	エーテル	-70	3.0	89.7
	イソプロピル	THF	-70	120	100
SrZnEt ₄ ^{c)}	t-ブチル	エーテル	-70	22.3	37.5
	t-ブチル	THF	-70	120	100
	メチル	トルエン	-70	72	47.3
	エチル	トルエン	-70	69	76.0
C ₆ H ₅ MgBr ^{c)}	イソプロピル	トルエン	-70	69	87.1
	t-ブチル	トルエン	-70	32 days	24.8
	メチル	トルエン	-70	24	5.0
	エチル	トルエン	0	216	26.4
n-C ₄ H ₉ Li ^{c)}	エチル	トルエン	-70	144	86.4
	イソプロピル	トルエン	0	240	100
	イソプロピル	トルエン	-70	336	100
	t-ブチル	トルエン	0	313	100
n-C ₄ H ₉ MgBr ^{c)}	t-ブチル	トルエン	-70	336	66.2
	メチル	トルエン	-70	25	100
	エチル	トルエン	-70	45	100
	イソプロピル	トルエン	-70	25	100
n-C ₄ H ₉ MgBr ^{c)}	t-ブチル	トルエン	-70	25	100
	メチル ^{f)}	トルエン	-70	168	8.3
	エチル ^{f)}	トルエン	-70	168	43.6
	イソプロピル ^{f)}	トルエン	-70	168	100
n-C ₄ H ₉ MgBr ^{c)}	t-ブチル ^{f)}	トルエン	-70	168	36.6

a) 濃度：対モノマー 0.5 wt%，メチルのときは 2 mol%

b) 濃度：対モノマー 1 mol%

c) 濃度：対モノマー 2 mol%

d) モノマー量：18.7~80 mmol

e) モノマー/溶剤=1/4 (体積比)

f) モノマー濃度：1.5 mol/l

表 1B メタクリル酸エステルのラジカル重合およびアニオン重合

触媒	メタクリル酸エステルのアルキル基 ^{d)}	溶剤 ^{c)}	重合温度(°C)	重合時間(hr)	重合率(%)
AIBN ^{a)}	n-ブチル	—	70	1.0	>90
	D-ボルニル	トルエン	70	336	~100
	DL-イソボルニル	トルエン	70	336	95
	2,4,6-トリフェニルベンジル	トルエン	80	46	89.7
	n-ブチル	トルエン	-70	17	80.7
	sec-ブチル	トルエン	-70	23	100
LiAlH ₄ ^{b)}	t-ブチル	トルエン	-70	192	98.5
	D-ボルニル	トルエン	-70	27.5	100
	D-ボルニル	THF	-70	27.5	100
	DL-イソボルニル	トルエン	-70	195	97
	DL-イソボルニル	THF	-70	271	53
	2,4,6-トリフェニルベンジル ^{e)}	トルエン	-70	24	51
LiAlH ₄ ^{b)}	2,4,6-トリフェニルベンジル ^{e)}	THF	-70	220	100

a) 濃度：対モノマー 0.5 wt%

b) 濃度：対モノマー 1 mol%，2,4,6-トリフェニルベンジルのときは、トルエン中 2 mol%，THF 中 3 mol%

c) モノマー量 7.70~31.5 mmol

d) モノマー/溶剤=1/3~1/4

e) モノマー濃度：0.5 mol/l

表 2 ポリメタクリル酸アルキルの溶解性^{a),b)}

ポリメタクリル酸アルキル 溶剤	メチル	エチル	イソプロピル	t-ブチル
3-ヘプタノン	I	S	S	S
メタノール	I	I	I	Sw
エタノール	I	Sw	S	S
酢酸エチル	S	S	S	S
ジエチルエーテル	I	S	S	S
ヘキサノール	I	I	I	Sw
酢酸	S	S	S	S
ギ酸	S	Sw	I	I
ジメチルホルムアミド	S	S	S	I

a) 重合条件 LiAlH₄-Et₂O, -70°C

b) 実験条件 0.1 g/10 ml, 20°C, 24 時間

S: 溶解, I: 不溶, Sw: 膨潤

アニオン重合で得られたポリメタクリル酸アルキルの溶解性を表 2 に示した。ジエチルエーテルはアルキル基がメチル以外のポリマーを溶解し、またヘキサノールはポリメタクリル酸 t-ブチルを一部溶解する。しかし、ジメチルホルムアミドには t-ブチルポリマーだけ不溶という逆の結果を示す。一般にアルキル基がかさ高くなると、溶解性が増すことはポリアクリル酸アルキル³⁾の場合といちじるしい対比をなしている。

アイソタクチックポリメタクリル酸メチルは、シンジオタクチックポリマーより約 40°C 低い融点をもつことが報告されている²⁾。アニオンならびにラジカル重合で得たポリメタクリル酸アルキルの軟化点を表 3 に示した。アニオン重合で得たポリマーはラジカル重合のそれより軟化点が少し低い。この結果はアニオン重合で得られたポリマーがアイソタクチック構造に富んでいることを推測させるけれども、アルキル基が大きくなると軟化点の差は認められないようになる。この結果は前述のように赤外吸収スペクトルで見られた事情とも似通っており、軟化点や赤外吸収スペクトルはポリマーの規則度の尺度にはなりにくいことを示している。

表 3 ポリメタクリル酸アルキルの軟化点^{a)} (°C)

ポリメタクリル酸アルキル 重合触媒	エチル	イソプロピル	t-ブチル
LiAlH ₄ -Et ₂ O	105~110	110~125	138~148
BPO	117~120	118~127	139~145

a) 測定装置：偏光顕微鏡融点測定装置

3.2 ポリメタクリル酸エステルの加水分解

ポリメタクリル酸メチルの加水分解はいろいろの酸あるいは塩基触媒で行なわれ^{20,22)}、また動力学的研究もなされている²³⁾。濃硫酸中で加水分解を行なうと、反応は定量的に進むことが示されているので²⁰⁾、高分子鎖の切断などの副反応をできるだけ抑えるように室温で長時間かけて加水分解を行なった。

まず対照実験として、あらかじめ NMR で立体規則度が定量されているポリメタクリル酸メチルを加水分解し、結果を表 4 に示した。アタクチックあるいはシンジオタクチックポリメタクリル酸がメタノールに可溶であるのに反して、アイソタクチックポリメタクリル酸は不溶であり、わずかにジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドに溶解するだけであった。

22) F. J. Glavis, *J. Polymer Sci.* 36, 547 (1959); C. B. Chapman, *ibid.* 45, 237 (1960).23) G. Smets, *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1, 306 (1961); G. Smets, W. De Loecker, *J. Polymer. Sci.* 40, 203 (1959); *ibid.* 45, 461 (1960).

ニオン触媒 LiAlH₄-Et₂O とラジカル触媒で重合したポリマーの赤外吸収スペクトルはたしかに 1400~1500 cm⁻¹, 1200~1300 cm⁻¹, 1060 cm⁻¹ その他の領域に吸収の差が認められる。これらの差はポリメタクリル酸エチルおよびイソプロピルではまだ顕著であったが、t-ブチルではもはやわずかに 1060 cm⁻¹ 付近の吸収に差が認められるだけであった。

表4 立体規則度の異なるポリメタクリル酸メチルの加水分解

重合条件				立体規則度		加水分解	
触媒	溶剤	温度(°C)		I%	S%	時間(day)	収率(%)
LiAlH ₄	トルエン	-70		100	0	8	93.8
BPO	—	60		19	81	9	93.9
ベンゾイン+UV	—	-40		15	85	7	36.2
LiAlH ₄	THF	-70		15	85	13	81.4
Sr-ケチル	トルエン	-70		65	35	15	—
Sr-ケチル	THF	-70		77	23	13	73.3
Sr-ケチル	THF	0		54	46	14	91.4
K-ケチル	THF	0		36	64	14	93.4

鶴田ら⁴⁾はアニオン重合して得たポリメタクリル酸-トリメチルシリル、あるいはベンジルから誘導したポリメタクリル酸が、ラジカル重合体からのそれらと赤外吸収スペクトルの10~11μ領域で、吸収の形と強度に差が現われることを認めた。表4で得られた立体規則度の異なるポリメタクリル酸の1000~900cm⁻¹領域の赤外吸収スペクトルを図1に示した。アイソタクチック100%のポリメタクリル酸は940cm⁻¹にだけ吸収を示すのに対して、アイソタクチック%が減少すると960cm⁻¹付近に吸収が現われる。アイソタクチック65%のステレオブロックのポリメタクリル酸は960~940cm⁻¹にわたって、幅広い吸収を有する。シンジオタクチック構造に富むポリメタクリル酸は940cm⁻¹の吸収が931cm⁻¹にシフトし、同時に960cm⁻¹の吸収が931cm⁻¹のそれより強くでてくる。このように立体規則度とともに1000~900cm⁻¹領域で吸収に漸進的変化が認められ、この尺度を用いることによって、ポリメタクリル酸の立体規則性を概略的に判別することが可能である。

アイソタクチック100%、シンジオタクチック85%のポリメタクリル酸メチルを加水分解した後、ジアゾメタンでメチル化して再び得たポリメタクリル酸メチルをNMRで立体規則度を定量したところ、立体構造は保持されていることが確かめられた。

ポリメタクリル酸エステルの加水分解およびエステル化の結果を表5に示した。

LiAlH₄-Et₂O, LiAlH₄-THF, BPO 触媒で重合したポリメタクリル酸アルキルを加水分解して得たポリメタクリル酸の赤外吸収スペクトル図を図2に示した。図1の尺度を用いると、LiAlH₄-Et₂O 触媒で得たポリマーはいずれもアイソタクチックであるが、*t*-ブチルからのポリメタクリル酸には958cm⁻¹に肩が観察できエチル、イソプロピルに比較すると、立体規則度は若干減少する。LiAlH₄-THF 触媒で得たポリマーはシンジオタクチックに富み

図1 ポリメタクリル酸の立体規則性に起因する赤外吸収スペクトルの変化
重合条件
LiAlH₄-Et₂O, -70°C; Sr-ケチル-THF, -70°C; Sr-ケチル-トルエン, -70°C; K-ケチル-THF, 0°C; BPO, 60°C; ベンゾイン-UV, -40°C; LiAlH₄-THF, -70°C

表5 ポリメタクリル酸エステルの加水分解およびエステル化

重合条件				加水分解		エステル化	
触媒	溶剤	温度(°C)		収率(%)		収率(%)	
エチル	BPO	—	70	83.7		88.8 ^{a)}	
イソプロピル	BPO	—	70	39.8		55.6 ^{a)}	
<i>t</i> -ブチル	BPO	—	70	71.0		— ^{a)}	
<i>n</i> -ブチル	AIBN	—	70	95.3		72.1	
D-ボルニル	AIBN	トルエン	70	84.6		87.1	
DL-イソボルニル	AIBN	トルエン	70	62.0		—	
2,4,6-トリフェニルベンジル	AIBN	トルエン	80	—		—	
エチル	LiAlH ₄	エーテル	-70	94.0		82.1 ^{a)} b)	
イソプロピル	LiAlH ₄	エーテル	-70	—		78.9 ^{a)} b)	
<i>t</i> -ブチル	LiAlH ₄	エーテル	-70	37.5		65.3 ^{a)} b)	
<i>n</i> -ブチル	LiAlH ₄	トルエン	-70	97.8		83.6	
<i>sec</i> -ブチル	LiAlH ₄	トルエン	-70	92.2		96.4	
<i>t</i> -ブチル	LiAlH ₄	トルエン	-70	>90		—	
D-ボルニル	LiAlH ₄	トルエン	-70	—		—	
DL-イソボルニル	LiAlH ₄	トルエン	-70	—		—	
2,4,6-トリフェニルベンジル	LiAlH ₄	トルエン	-70	—		81.9	
エチル	LiAlH ₄	THF	-70	91.6		95.7 ^{a)} b)	
イソプロピル	LiAlH ₄	THF	-70	89.1		78.9 ^{a)} b)	
<i>t</i> -ブチル	LiAlH ₄	THF	-70	83.0		~100 ^{a)} b)	
2,4,6-トリフェニルベンジル	LiAlH ₄	THF	-70	79.1		87.1	
エチル	SrZnEt ₄	トルエン	-70	86.9		91.9	
イソプロピル	SrZnEt ₄	トルエン	-70	—		91.0	
<i>t</i> -ブチル	SrZnEt ₄	トルエン	-70	—		—	
エチル	C ₆ H ₅ MgBr	トルエン	-70	—		86.4	
イソプロピル	C ₆ H ₅ MgBr	トルエン	-70	73.2		80.6	
<i>t</i> -ブチル	C ₆ H ₅ MgBr	トルエン	0	72.5		—	
<i>n</i> -ブチル	C ₆ H ₅ MgBr	トルエン	-70	57.9		84.8	
<i>t</i> -ブチル	C ₆ H ₅ MgBr	トルエン	0	77.0		—	
エチル	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	トルエン	-70	85.4		87.5	
イソプロピル	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	トルエン	-70	91.4		89.0	
<i>t</i> -ブチル	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	トルエン	-70	74.1		92.0	
エチル	<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	トルエン	-70	—		—	
イソプロピル	<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	トルエン	-70	—		—	
<i>t</i> -ブチル	<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	トルエン	-70	—		—	

a) 誘導したポリメタクリル酸メチルの粘度平均分子量

	BPO	LiAlH ₄ -Et ₂ O	LiAlH ₄ -THF
エチル	2.18×10 ⁵	5.92×10 ⁵	3.77×10 ⁴
イソプロピル	1.41×10 ⁵	1.72×10 ⁵	5.03×10 ⁴
<i>t</i> -ブチル	1.38×10 ⁵	6.86×10 ⁴	9.33×10 ⁴

[η]=4.80× $\overline{M}_v^{0.8 \cdot 10^{-6}}$ (7°C), 25°C, 溶剤: クロロホルム

b) 誘導したポリメタクリル酸メチルの元素分析

	エチル		イソプロピル		<i>t</i> -ブチル	
	LiAlH ₄ -Et ₂ O	LiAlH ₄ -THF	LiAlH ₄ -Et ₂ O	LiAlH ₄ -THF	LiAlH ₄ -Et ₂ O	LiAlH ₄ -THF
C%	57.93	60.27	58.80	59.65	59.61	60.14
H%	8.01	7.70	8.01	8.03	7.74	8.14

計算値 C: 59.98%, H: 8.05%

図2 調製条件の異なる種々のポリメタクリル酸アルキルを加水分解して得たポリメタクリル酸の赤外吸収スペクトル

重合条件 I: LiAlH₄-Et₂O, -70°C, II: LiAlH₄-THF, -70°C, III: BPO 70°C

a: エチル, b: イソプロピル, c: *t*-ブチル

それぞれのエステル間に立体規則性の有意差は認められず、またラジカル重合体とも判別できない。従って図1の赤外吸収スペクトルによる尺度は立体規則性の相対的な尺度にはなるが、絶対的な尺度にはなり得ない^{※3}。それ故、立体規則度の定量的ためにはやはりメチル化してつくったポリメタクリル酸メチルの NMR による方法をとるほかはない。

ポリメタクリル酸のジアゾメタンによるエステル化反応は、定量的に容易に進行することが報告されている²¹⁾が、著者もラジカルポリマーを用いてこれを確かめた^{※4}。加水分解、エステル化の両反応で立体構造が保持されることについては、すでにポリメタクリル酸メチルで証明した。加水分解反応が完全に進行するかどうかについてはポリメタクリル酸の元素分析値が計算値と一致しない（結晶水の存在²⁴⁾のためと推測している）ので、元素分析からの証明は不可能であった。そこでポリメタクリル酸のエステル化が定量的に進行することを利用して誘導したポリメタクリル酸メチルについて検討したところ、赤外吸収スペクトル、NMR（正しく $-\text{OCH}_3$ ($\tau=6.41$) のシグナルが認められた）ならびに元素分析値（表5，注b）が標品とよく一致することから確かめられた。

誘導したポリメタクリル酸メチルの NMR によって定量した立体規則度を表6A，6Bに示した。各触媒系についてアルキル基と立体規則度との関係を図3に示すと、触媒系を通じて系統的な変化が観察できる。

表6A ラジカル重合で得たポリメタクリル酸エステルの立体規則度^{※5} (%)

ポリメタクリル酸	i	h	s	S	I
メチル	3	32	65	81	19
エチル	8	23	69	81	19
イソプロピル	7	31	62	78	22
t-ブチル	8	40	52	72	28
n-ブチル	8	27	65	79	21
D-ボルニル	9	36	55	73	27
DL-イソボルニル	13	32	55	71	29
2,4,6-トリフェニルベンジル	16	33	51	68	32
メタクリル酸	7	40	53	73	27

※3 後に報告するように、Greber ら¹⁸⁾がラジカル重合で得たポリメタクリル酸 2,4,6-トリフェニルベンジルはシンジオタクチックではなく、アタクチックである。シンジオタクチック % の大きいポリメタクリル酸の赤外吸収スペクトルでは、定量的議論が困難な理由はこのことからわかるのである。

※4 元素分析

分析値 C% : 60.23, H% : 8.24

計算値 C% : 59.98, H% : 8.05

赤外吸収スペクトル、NMR は標品と全く一致した。

24) V. A. Kargin, V. A. Kabanov, S. Ya. Mirlina, V. G. Vlasov, *Vysokomol. soed.* 3, 134 (1961).

※5 d, l は連鎖中のモノマー単位の α -炭素の立体配置をあらわし、I, S は diad における、i, h, s は triad における結合の種類、おもびその連鎖中の濃度をあらわすものとする。

diad d-d (または l-l) : I (アイソタクチック)

d-l (または l-d) : S (シンジオタクチック)

Natta タクチンティー

triad d-d-d (l-l-l) : i (アイソタクチック)

d-d-l (l-l-d), d-l-l (l-d-d) :

h (ヘテロタクチック)

d-l-d (l-d-l) : s (シンジオタクチック)

Bovey タクチンティー

表6B アニオン重合で得たポリメタクリル酸エステルの立体規則度 (%)

重合条件	ポリメタクリル酸	i	h	s	I	S
LiAlH ₄ -Et ₂ O	メチル	100	0	0	100	0
	エチル	98	2		99	1
	イソプロピル	97	1	2	98	2
	t-ブチル	73	9	18	78	22
LiAlH ₄ -トルエン	n-ブチル	93	5	2	96	4
	sec-ブチル	86	4	10	88	12
	t-ブチル	90	6	4	93	7
	D-ボルニル	79	16	5	85	15
	2,4,6-トリフェニルベンジル	53	24	23	65	35
LiAlH ₄ -THF	メチル	7	16	77	15	85
	エチル	9	19	72	19	81
	イソプロピル	5	38	57	24	76
	t-ブチル	5	51	44	30	70
	2,4,6-トリフェニルベンジル	17	47	36	40	60
SrZnEt ₄	メチル	66	23	11	78	22
	エチル	78	18	4	87	13
	イソプロピル	65	29	6	80	20
	t-ブチル	68	20	12	78	22
C ₆ H ₅ MgBr -70°C	メチル	81	11	8	87	13
	エチル	91	4	5	93	7
	イソプロピル	52	15	33	60	40
	t-ブチル	12	40	48	32	68
C ₆ H ₅ MgBr 0°C	ネオペンチル	87	8	5	91	9
	イソプロピル	83	7	10	87	13
	t-ブチル	41	32	27	57	43
	メチル	77	14	9	84	16
n-C ₄ H ₉ Li	エチル	82	10	8	87	13
	イソプロピル	70	16	14	78	22
	t-ブチル	90	5	5	93	7
	エチル	81	7	12	85	15
n-C ₄ H ₉ MgBr	イソプロピル	46	13	41	53	47
	t-ブチル	32	41	27	53	47

図3 ポリメタクリル酸アルキルの立体規則度

4 考 察

アクリル酸エステル類の立体規則性重合は緒言で述べたように数多く報告されている。その中で、メタクリル酸メチルは立体規則性重合の定量的研究がなされている唯一のモノマーである。そのような背景のもとに、メタクリル酸メチルの立体規制の機構がCram²⁵⁾, Bawn²⁶⁾, Glusker ら^{7b)}によって提出された。

最近、確率論を用いてポリマーの立体規則度、立体規則性の分

※6 鶴田、宮廻、楨本、第18回日本化学会年会、講演要旨集(1965) p. 5.

25) D. J. Cram, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2748 (1959).

26) C. E. H. Bawn, A. Ledwith, *Quart. Rev.* 1962, 361.

布を議論する報告がいくつか提出されている。Bovey ら¹²⁾ はモノマーが末端基と同じ立体配置をもつように付加する確率を σ と仮定し、立体規則性を単一パラメーターで議論する方法を提案した⁷⁾。これはポリメタクリル酸メチルの立体規則性が温度だけに依存する^{7b)} ラジカル重合の場合には成立するが、アニオン重合によって得られたポリマーに対してはいちじるしい外れを見せた¹²⁾。

Miller¹³⁾ は “penultimate” 効果を取り入れた確率論を展開し、アイソタクチックを形成する条件付確率, P_{ddd} とシンジオタクチックを形成する条件付確率, P_{dtd} を提案した⁸⁾。Coleman ら¹⁴⁾ は立体規則性構造 (アイソタクチックあるいはシンジオタクチック) が持続する比率, ρ を定義し, $\rho \cong 1$ によって規則性ポリマーとランダムポリマーを判別できることを見出した⁹⁾。笛野¹⁵⁾ は d 配置あるいは l 配置を選択する触媒中心の存在するモデルを考えてベルヌーイ統計に従うアイソタクチック “persistence” 確率 σ_2 を定義した¹⁰⁾。

表 6 A, 6 B に得た立体規則度について上に挙げたパラメーターを計算し, その結果を表 7, 8, 9 に示した。これらの確率から得られた知見を参考にして, メタクリル酸エステルの重合機構について考察する。

i) ラジカル重合における立体化学¹¹⁾ ラジカル重合について

※7 $i = \sigma^2$, $h = 2\sigma(1-\sigma)$, $s = (1-\sigma)^2$

ただし, 実際上は末端基の立体配置 (アイソタクチックかシンジオタクチックか) は次のモノマーが付加するまでは決まらないはずである。

※8 これらの確率は triad の立体配置を形成する確率である。擬不斉炭素をもつビニルポリマーでは存在する 8 個の確率は上の 2 個の確率と P_{ddl} と P_{dlu} にまとめられるが, これらはそれぞれ $(1-P_{ddd})$, $(1-P_{dtd})$ に相当する。4 個の条件付確率: P_{ddd} , P_{ddt} , P_{dtd} , P_{dtl} を用いて, i , h , $s\%$ は次のように表わすことができる。

$$i = I \cdot P_{II} = I \cdot P_{ddd} = \frac{P_{ddd} \cdot P_{dtl}}{P_{dtl} + P_{ddt}}$$

$$h = I \cdot P_{IS} + S \cdot P_{SI} = I \cdot P_{ddt} + S \cdot P_{dtl} = \frac{2 P_{ddt} \cdot P_{dtl}}{P_{dtl} + P_{ddt}}$$

$$s = S \cdot P_{SS} = S \cdot P_{dtd} = \frac{P_{dtd} \cdot P_{ddt}}{P_{dtl} + P_{ddt}}$$

ただし, $P_{II} = P_{ddd} = P_{dtl}$, $P_{IS} = P_{ddt} = P_{ltd}$,
 $P_{SI} = P_{dtl} = P_{dtd}$, $P_{SS} = P_{dtd} = P_{ltd}$

※9 この方法はポリマー鎖のアイソタクチックおよびシンジオタクチック結合の分布がベルヌーイ, 2 次マルコフ, あるいは非マルコフ統計のどれに従うかに関係なく適用できる。

$$\rho = \frac{N_I \cdot N_S / N}{N_S - N_{SS}}$$

N : 全モノマー単位の数, N_I , N_S : “diad” 立体配置におけるアイソタクチックおよびシンジオタクチック結合しているモノマー単位の総数, N_{SS} : “triad” 立体配置におけるシンジオタクチック結合しているモノマー単位の総数

※10 モノマー選択に関してベルヌーイ的である。

$$P_{dd}^{(A)} = P_{ld}^{(A)} = 1 - P_{dl}^{(A)} = \sigma_2$$

$$i = 1 - 3\sigma_2(1 - \sigma_2)$$

$$h = 2\sigma_2(1 - \sigma_2)$$

$$s = \sigma_2(1 - \sigma_2)$$

※11 本報では “ランダム” ポリマーとは i , h , $s\%$ がベルヌーイ統計に従う。すなわち Bovey の関係式に従うポリマーを意味することにする。また “アタクチック” ポリマーとは i , s 25%, h 50% に近いものを意味する。従ってランダムアタクチックポリマーは $\sigma = 0.5$ のポリマーを意味することになる。

表 7 ラジカル重合における “persistence” 確率

エステル基	Bovey σ	Miller				Coleman ρ	P_{ddt}/P_{dtl}^*
		P_{ddd}	P_{ddt}	P_{dtl}	P_{dtd}		
メチル	0.194	0.16	0.84	0.20	0.80	0.96	1.04
エチル	0.169	0.40	0.60	0.15	0.85	1.3	0.72
イソプロピル	0.213	0.29	0.71	0.20	0.80	1.1	0.89
<i>l</i> -ブチル	0.279	0.29	0.71	0.28	0.72	1.0	0.99
<i>n</i> -ブチル	0.194	0.36	0.64	0.18	0.82	1.2	0.79
D-ボルニル	0.258	0.33	0.67	0.25	0.75	1.1	0.91
DL-イソボルニル	0.258	0.45	0.55	0.22	0.78	1.3	0.74
2,4,6-トリフェニルベンジル	0.286	0.48	0.52	0.25	0.75	1.3	0.73
ポリメタクリル酸	0.277	0.26	0.74	0.27	0.73	0.99	1.03

* “triad”, “diad” 立体配置における末端がシンジオタクチックになる確率の比, “penultimate” 効果の依存性の尺度になる。
 $P_{ddt}/P_{dtl} = (1-i/I)/(1-\sigma)$

表 8 LiAlH₄-THF 触媒による重合の “persistence” 確率

エステル基	Bovey σ	Miller				Coleman ρ	P_{ddt}/P_{dtl}
		P_{ddd}	P_{ddt}	P_{dtl}	P_{dtd}		
メチル	0.123	0.47	0.53	0.09	0.91	1.6	0.61
エチル	0.151	0.50	0.50	0.12	0.88	1.6	0.63
イソプロピル	0.245	0.20	0.80	0.26	0.74	0.96	1.03
<i>l</i> -ブチル	0.337	0.15	0.85	0.37	0.63	0.82	1.26
2,4,6-トリフェニルベンジル	0.400	0.41	0.59	0.40	0.60	1.0	0.96

表 9 アニオン重合における “persistence” 確率

エステル基	Miller				Coleman ρ	笛野 σ_2
	P_{ddd}	P_{ddt}	P_{dtl}	P_{dtd}		
触媒: LiAlH_4 -エーテル, トルエン						
メチル	1.00				—	1.00
エチル	0.99	0.01			—	0.995
イソプロピル	0.99	0.01	0.20	0.80	3.9	0.990
<i>l</i> -ブチル	0.94	0.06	0.18	0.82	3.8	0.900
<i>n</i> -ブチル	0.97	0.03	0.50	0.50	1.7	0.975
<i>sec</i> -ブチル	0.98	0.02	0.60	0.40	5.3	0.950
<i>l</i> -ペンチル	0.97	0.03	0.43	0.57	2.2	0.966
D-ボルニル	0.93	0.07	0.67	0.33	1.6	0.925
2,4,6-トリフェニルベンジル	0.82	0.18	0.34	0.66	1.9	0.800
触媒: SrZnEt_4						
メチル	0.85	0.15	0.52	0.48	1.5	0.87
エチル	0.89	0.11	0.69	0.31	1.3	0.92
イソプロピル	0.81	0.19	0.71	0.29	1.1	0.86
<i>l</i> -ブチル	0.87	0.13	0.45	0.55	1.7	0.88
触媒: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, -70°C						
メチル	0.93	0.07	0.41	0.59	2.1	0.930
エチル	0.98	0.02	0.29	0.71	3.3	0.970
イソプロピル	0.88	0.12	0.19	0.81	3.2	0.800
<i>l</i> -ブチル	0.38	0.62	0.29	0.71	1.1	—
ネオペンチル	0.96	0.04	0.44	0.56	2.0	0.955
触媒: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, 0°C						
イソプロピル	0.95	0.05	0.23	0.77	3.2	0.940
<i>l</i> -ブチル	0.72	0.28	0.37	0.63	1.5	0.730
触媒: $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$, -70°C						
エチル	0.95	0.05	0.20	0.80	3.7	0.930
イソプロピル	0.87	0.13	0.13	0.87	3.8	0.770
<i>l</i> -ブチル	0.60	0.40	0.43	0.57	1.2	0.645
触媒: $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$						
メチル	0.92	0.08	0.44	0.56	1.9	0.915
エチル	0.94	0.06	0.39	0.61	2.3	0.935
イソプロピル	0.90	0.10	0.36	0.64	2.1	0.885
<i>l</i> -ブチル	0.97	0.03	0.29	0.71	2.6	0.965

Bovey σ と立体規則度の関係を図 4 に示した。エステル基がメチル, イソプロピル, *l*-ブチル, D-ボルニルの場合およびポリメタクリル酸自身は曲線によくのり, P_{ddt}/P_{dtl} あるいは ρ が 1 に近い。すなわち, これらのエステルおよびポリメタクリル酸では末端基だけによる立体制御が行なわれることを示している。これらの σ の大きさはメチル < イソプロピル < D-ボルニル < *l*-ブチル ≈ ポリメタクリル酸の順序となり, この順に σ は 0.5 に近づき, ランダムアタクチックポリマーに接近することを意味する。メタクリル

図4 Bovey σ と立体規則度 (i, h, s) との関係図 (I),

ラジカル触媒, 70°C ($\sigma = \sqrt{S}$)

1: メチル, 2: エチル, 3: イソプロピル, 4: *t*-ブチル, 5: *n*-ブチル,
6: D-ボルニル, 7: D, L-イソボルニル, 8: 2,4,6-トリフェニルベンジル,
9: メタクリル酸

酸メチルのラジカル重合における立体制御機構については Cram ら²⁶⁾のモデルがある。Cram らはメチルエステルするとき反応中心付近での置換基の実効的なかさ高さは $\text{Pn} > \text{CO}_2\text{Me} > \text{Me}$ の順序になることを仮定している。ここに Pn はポリマー鎖である。著者らは上に述べた実験結果を説明するために Cram のモデルを参考にして図5の場合 Pn と C_1 とはトランスに位置するのがエネルギー的に最も安定で、この構造に対して C_1 原子へのモノマーの付加は紙面の上面からおくるのが有利となるであろう。図5には生長末端の原子 C_3 にモノマー (C_2C_1) が付加した後の状態を示してある。すなわち、 C_3 に対してモノマーが C_2 によって付加した直後は ④ または ⑤ の状態をとっているはずである。いま C_3

の立体配置を d であると仮定しよう。第二のモノマーが紙面の上面から攻撃することを仮定するならば ④ では C_1 は第二のモノマーの攻撃によって d となる運命を持っているに対し、⑤における C_1 は l となるのが予約されている。さて生長末端付近においては、第二のモノマーの攻撃を受けるまでに $\text{C}_2\text{-C}_1$ 軸のまわりの回転によって $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$ の平衡に近づこうとするコンフォメーションの変化がおこるものと思われるが、 k_1 および k_{-1} に寄与する因子は、末端基 C_3 およびすでに付加した第一のモノマー単位における C_1 の置換基の間の相互作用だけである。メチル、イソプロピル、D-ボルニル、*t*-ブチルエステルおよびポリメタクリル酸の立体規則性が、単一パラメーターで議論でき、しかも上の順に σ が大きくなることは $\text{C}_2\text{-C}_1$ 軸のまわりの回転がこの順により困難になり生成ポリマーの立体構造がアタクチックに近づくことを物語っており、これは図5の考え方にしたがえば合理的に説明される現象である。

n-ブチルのような長いアルキル、または DL-イソボルニル、2,4,6-トリフェニルベンジルのような立体的に非常に大きなエステルでは $P_{\text{add}}/P_{\text{alt}}$ 、あるいは ρ の値が1からはずれ、“penultimate”効果が出てくる。しかるに、これらのポリマーの P_{alt} はメチル、イソプロピルエステルのそれらと差がほとんどない。従って1からはずれる原因は、ポリマーの末端が dd となったとき、モノマーの付加はメチルやイソプロピルでは l になる確率が大きい ($P_{\text{add}} \gg 0.5$) のに反し、*n*-ブチル、DL-イソボルニル、2,4,6-トリフェニルベンジルでは $P_{\text{add}} \approx 0.5$ となり、アタクチック付加に近づく。このように、ラジカル重合においては *t*-ブチルエチルエステルの場合に単一パラメーターで整理できるに反し、*n*-ブチルエステルでは“penultimate”効果が出てくることに注意したい。これは配位アニオン重合におけるエステル基の構造の影響とは対照的である。またボルニルとイソボルニルとは立体異性体であるが、前者は単一パラメーターで整理できる。後者の方が立体障害がはるかに大きく、ラジカル重合速度にいちじるしい差を示すことは井本ら²⁷⁾によってすでに報告されている。2,4,6-トリフェニルベンジルも立体的に非常に大きく、Bovey の関係式から外れたのであろう。

ii) 極性溶媒中におけるアニオン重合の立体化学 $\text{LiAlH}_4\text{-THF}$ 系触媒によってつくったポリマーの Bovey σ と立体規則度との関係を図6に示した。図6および表8において明らかなように、エステル基の効果はラジカル重合のときとは非常に異なる。すなわち、エステル基がかさ高くなるに従って、シンジオタクチックが減少し、ほぼその分だけヘテロタクチックが増加する。このことは ρ がメチルの 1.6 から *t*-ブチルの 0.82 へと順に小さくなっていくことによくあらわれている。これは“penultimate”単位のかさ高いエステル基が、シンジオタクチック結合の続くのを阻害することによるものである。この種の重合は一般にいわれるフリーイオン機構といわれていて、生長末端は Winstein ら²⁸⁾のいう次の平衡状態にある。すなわち

27) 井手, 大津, 伊藤, 工化 66, 992 (1963).

28) S. Winstein, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 169 (1958).

図5 メタクリル酸エステルのラジカル重合機構

●: 炭素原子, ○: 酸素原子, ●: 水素原子
—: ポリマー主鎖の C-C 結合, - - -: その他の結合

図6 Bovey σ と立体規則度 (i, h, s) との関係 (II)
($\text{LiAlH}_4\text{-THF}$) 触媒, -70°C ($\sigma = 1 - \sqrt{S}$)
1: メチル, 2: エチル, 3: イソプロピル, 4: *t*-ブチル,
5: トリフェニルベンジル

と考えられている。ポリマー鎖の側からいえば“penultimate”基と末端基との C-C の自由回転がキレート形成あるいは配位によって妨げられていないという意味では、ラジカル重合に似た立体化学的挙動をとる場合が多い。しかし図6に見るように、ラジカル重合の場合とは異なって Bovey の単一パラメーターではあらわすことのできないことに注意すべきである※12。すなわち付加するモノマーの立体配置は末端単位のみでなく、“penultimate”単位の立体配置の影響を受ける。これは末端の共役カルボニルアニオンと“penultimate”単位のカルボニル基の双極子の相互作用がラジカル重合の場合にくらべて増大していることが原因かも知れない。すなわち、カルボニル基の双極子の向きが反対になっている状態が最も安定であると考えられるのであるが、この安定な状態を容易にとりうるかどうかは、エステル基の大きさによって影響されるとするのである。“penultimate”効果を考えた条件付確率のエステル基による変化もラジカル重合に比べて顕著であり、これも極性溶媒中におけるアニオン重合の機構とラジカル機構の差異を明瞭に示している。たとえば交互確率 P_{alt} は *t*-ブチルエステルではラジカル重合で $P_{alt} = 0.72$ であるのに対し、いわゆる“ブリーイオン重合”では $P_{alt} = 0.63$ のように小さくなっている。

iii) 配位型触媒重合における立体化学 $\text{LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ 触媒による重合はアルキル基がメチル、エチル、イソプロピルのときは完全なアイソタクチックポリマーを与えるが、*t*-ブチルの場合のアイソタクチック % はかなりわるくなっている。メタクリル酸 *t*-ブチルにはアルコキシ基の α 炭素に水素を持っていないため、エステル COC の自由回転は側鎖メチル基との相互作用によって抑制されている※13。多配位中心機構をとり入れたモデルを図7に示した。このような配位が自由にとれるのは、メタクリル酸メチル、エチルイソプロピルのようにエステル基が $-\text{O}-\text{CH}(\text{R})_2$ 型の回転しやすい場合であって、*t*-ブチルのときには図7のよう

※12 イソプロピル、2,4,6-トリフェニルベンジルでは ρ および P_{aat}/dl は1に近い値をとり、“みかけ上”ベルヌーイ統計 (Bovey の関係) にしたがう。しかしこれらの値がエステル基のかさ高さとともに系統的にかわる (表8参照) ことからみて、ラジカル重合の場合とは区別すべきである。

図7 配位型触媒による重合機構の想像図

●: 炭素原子, ○: 酸素原子
—: ポリマー主鎖の C-C 結合およびモノマーの C=C 結合,
—: カルボニル基の C=O 結合, —: その他の結合

なモデルを組み立てることがかなり困難になる。このことは前三者の重合速度が大きいのに対し※14、*t*-ブチルエステルでは非常に小さいことにも対応しているように思われる。

メタクリル酸 *t*-ブチルの重合でも、これをトルエン中で行なうと、アイソタクチック % は顕著に向上する。メチル、エチル、イソプロピルエステルの場合は、エーテル添加の効果はポリマーの立体規則度にはあらわれない。これはエーテル中においても対カチオンへの配位がエーテルとの競合に打ち克って行なわれるからであろう。これに反し、*t*-ブチルエステルでは立体障害が大きいために対カチオンへの配位がエーテルによってかなり妨害されたものと思われる。このような場合には図7のモデルにおける“penultimate”基との配位は切れやすくなり、アイソタクチック付加に対する推進力はなくなってしまう。*t*-ブチルよりさらに立体的に大きな 2,4,6-トリフェニルベンジルの場合は生長末端のキレート形成はさらに困難になったのであろう。

SrZnEt_4 触媒による重合では、アルキル基の相異による立体規則度の変化はほとんどない。この触媒はみかけ上不溶性ではあるが、調製法によってコロイド状分散系にもなり得る。一方、ストロンチウム金属を含む均一性の触媒、ストロンチウムベンゾフェノンケテルを用いたメタクリル酸メチルの重合結果※15によると、アイソタクチック (I) 77% のポリマーが生成している。この結果とあわせ考えると、 SrZnEt_4 触媒による重合では、とくに不均一系が大きい意味を持つとは思われず、立体規則性に対する触媒の挙動はむしろストロンチウム金属の固有性に基づいていると結論した方が妥当である。

グリニャール試薬触媒による重合はアルキル基がエチルのとき最もアイソタクチック % が高く、イソプロピル、*t*-ブチルの順

※13 メタクリル酸 *t*-ブチルとは対照的にアクリル酸 *t*-ブチルでは

のような立体配座も可能である

※14 メタクリル酸メチルのエーテル中での重合はポリマーが沈殿してくるため、長時間行なっても重合率はせいぜい 25% であった。しかし、トルエン中 (均一系) で行なうと重合は速く定量的な重合率が得られた。

に減少する。イソプロピルエステルはアイソタクチック % はかなり低い、 ρ は高い。 P_{add} は P_{ata} とともに大きいので、ステレオブロックであるか、あるいはアイソタクチックとシンジオタクチックの混合物であるかは判別できない。このように、グリニャール試薬触媒による重合の特異性はグリニャール試薬自身の構造の複雑性と結びついているようである^{※15}。*t*-ブチルの場合 $\rho \approx 1$ でランダムポリマーになる。アルキル基がかさ高くなると、アイソタクチックを生成するのに必要なキレート形成を妨害していることも確かである。松崎ら¹¹⁾ はメタクリル酸 *sec*-ブチルを C_6H_5MgBr で重合して、 $i=59.8\%$, $h=20.9\%$, $s=19.3\%$ の結果を得た。アルキル基が *sec*-ブチルと *t*-ブチルとで立体規則性に大きな差があることは、エステルアルコキシル基における α 炭素の水素が重要な役目を果していることを示している。*t*-ブチル基にメチレン基が挿入されたネオペンチルエステルはエチルエステルとはほぼ同じ立体規則度を示し、このことからグリニャール試薬触媒による重合系では立体規則が α 炭素の分岐にとくに深い関係を示すことが認められる。これらの事実は、 $LiAlH_4-Et_2O$ 系触媒の場合と同じように、エステル COC の周りの自由回転の容易さがキレート形成に大きな影響をもつことを示している。グリニャール試薬のアルキル基の構造は、メタクリル酸メチルの重合のとき、立体規制に大きな効果を持つことが報告されている²⁹⁾。しかし C_6H_5MgBr あるいは $n-C_4H_9MgBr$ を触媒に用いてもエチル、イソプロピル、*t*-ブチルエステルの場合には、メチルエステルの際に認められたような $RMgBr$ の R の影響はあまりみられなかった。

重合温度を高くすると、アイソタクチック % が増し、メタクリル酸メチルの重合における温度効果とは一致することがわかった。この触媒の温度依存性は、 $n-C_4H_9Li$ 触媒のそれ³⁰⁾ といちじるしい対照を示している。

$n-C_4H_9Li$ 触媒による重合はメチル、エチル、イソプロピルの ρ はほぼ等しいのに対し、*t*-ブチルの ρ はそれらより高い。これは P_{add} の確率が大きいからである。またエステル基の効果は $LiAlH_4-Et_2O$ 触媒のときと異なっている。すなわち *t*-ブチルエステルの方がアイソタクチック重合を起こしやすい。この重合系は生長末端アニオンと Li^+ とが対イオンを形成し、 $LiAlH_4-Et_2O$ 触媒のときと違って生成するキレートはかなりゆるんだものになっていることが推測される。そこへ *t*-ブチルエステルのように、自由回転度の小さい“rigid”なモノマーが付加するときには、生長末端の構造が適当に安定化し、アイソタクチック生成を有利に導くのであろう。一方、モノマーが曲りやすいものであると、キレートはかなり変形しうる自由度をもち、アタクチック構造ができやすくなる。

前報⁹⁾ において、著者らはメタクリル酸メチルのアイソタクチック重合におけるリチウム-アルミニウムコンプレックス触媒の

卓越した優秀性に注目して、図7に示したような遷移状態をすくなくとも作業仮説として頭に描いていた。この場合リチウムおよびアルミニウム金属を含むコンプレックスの末端および“penultimate”単位ならびに攻撃モノマーのカルボニル基に対する配位を仮定することによって、生長鎖の回転が妨げられ、またモノマーの攻撃の方向が規定されることになり、アイソタクチック付加のおこりやすいことが予期される。上掲の結果のように $LiAlH_4-Et_2O$ 系において、メチル、エチル、イソプロピルエステルではその $i\%$ は非常に高い。この値はまた $n-C_4H_9Li$ による重合に比較してもいじむしく高い。 $n-C_4H_9Li$ による重合では、配位の中心が Li カチオンだけであるため、図7のようなキレート環形成がよりルーズであり、 $i\%$ が低いものと考えている。 $LiAlH_4-Et_2O$ 系触媒によるポリマーのように $i\%$ のたかいポリマーの連鎖では S 結合がほとんど現われないか、あるいはいったん現われてもすぐまた I 結合にもどるような連鎖であろうと思われる。すなわち、(A): $(\cdots IISIII \cdots) \equiv (\cdots ddddllll \cdots)$ あるいは (B): $(\cdots IISSIII \cdots) \equiv (dddldddd \cdots)$ のような連鎖である。(A)は末端の炭素の配置がいったん反転すると、それと同じ配置が続くことを意味し、(B)は一度反転がおこっても、またすぐ元の配置にもどることを意味する。いずれにしても、1個または2個の S 結合のち、再び I 結合にもどることになる。このことはポリマー連鎖に対するモノマーの攻撃方向が(A)では前面攻撃から背面攻撃へと転移したことを意味し、(B)ではまれに背面攻撃がおこったとしても、またすぐ元の前面攻撃にもどるという機構も一つの可能な考え方であろう。いま生長末端における立体配置を考えると、前者(A)では生長過程の途中において、生長点の性格は d から l に変わってしまったのに対し、後者(B)の生長点は生長過程の全過程を通じてほぼ d 性格に一定している。

鶴田は井上、石森らとともに、プロピレンオキシドの立体規則性重合の機構を系統的に調べているが³¹⁾、この場合生長末端における立体規制は触媒本来の不斉性(D性およびL性)によって行なわれる“触媒規制型”であることをさまざまな実験結果に基づいて結論した。一方、 α -アミノ酸 N -カルボン酸無水物の重合³²⁾では、生長鎖自身による立体規制が行なわれる。すなわち“生長鎖規制型”である。

さて、メタクリル酸エステルの立体規則性重合は、“触媒規制

※15 グリニャール試薬のモノマー、ダイマーの平衡についての議論は数多くある。例、R. E. Dessy, G. Handler, J. H. Wotig, C. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3476 (1957); R. E. Dessy, G. S. Handler, *ibid.* 80, 5824 (1958); 最も新しい報告は、E. C. Ashby, M. B. Smith, *ibid.* 86, 4363 (1964).

29) 渡辺、園, 工化 64, 720 (1961).

30) D. Brawn, M. Herner, U. Johnson, W. Kern, *Makromol. Chem.* 51, 15 (1962).

31) a) S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* 53, 215 (1962); b) T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, J. Furukawa, *ibid.* 55, 230 (1962); c) T. Tsuruta, S. Inoue, M. Ishimori, N. Yoshida, *J. Polymer Sci.* C4, 267 (1964); d) S. Inoue, T. Tsuruta, N. Yoshida, *Makromol. Chem.* 79, 34 (1964); e) T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, Y. Yokota, *Makromol. Chem.* 81, 191 (1965); 工化 68, 220 (1965); f) S. Inoue, Y. Yokota, N. Yoshida, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* to be published; g) 石森, 鶴田, 工化 66, 1477 (1963); h) M. Ishimori, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* 66, 190 (1963).

32) a) R. D. Lundberg, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3961 (1957); b) D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, A. Elliott, *Makromol. Chem.* 35, 222 (1960); c) R. E. Nylund, W. G. Miller, *Biopolymers* 2, 131 (1964); d) K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* in press.

型”と“生長鎖制型”とのいずれに属するのであろうか。この報告をも含めて現在までの実験結果からは、いずれとも決めることは困難である。しかし $\text{LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ 系触媒による重合では生長鎖端付近において図7のような“構造”を仮定するならば、ここでおこる生長の立体過程は…… ddldddd ……型^{※16}のポリマー形成に有利に働くことが推測され、この場合には現象的には“触媒規制型”としての様相を呈するであろう。笛野¹⁵⁾は対掌サイトモデル(enantiomorphic site model)を考え、そのうちモノマー選択に関してベルヌーイ統計の成立場合単一パラメーターで立体規則度が記述されることを示した。この場合連鎖中任意のユニットで d または l を見出す確率は、前のユニットに関係なく一定である。従って得られる連鎖は結果的には上述の例の(B)の場合と一致する。 d (または l) の多い連鎖中で d (または l) を見出す確率 $P_{ld}^{(d)} = P_{dd}^{(d)}$ (または $P_{dl}^{(l)} = P_{ll}^{(l)} \equiv \sigma_2$) を $i\%$ から求め、計算される h および $s\%$ をプロットしたのが図8である。図に示されるようにメチルエステルでは計算値と実験値とはきわめてよく一致し、エチル、 n -ブチルなど直鎖状のエステル基をもつものでも曲線からはずれは小さい。しかし、規制の強い触媒系ではイソプロピルや t -ブチルのようにエステル基が α 分岐をもつかさ高いものに関していちじるしいずれが観察された。

一方、Bovey の取り扱い——1次マルコフ統計、あるいは結合(diad)を考える)に関するベルヌーイ統計(single site model)——は本報で述べたように、直鎖状の長いエステル基をもつもの以外では、ラジカル重合においてよく成り立つのであって、配位アニオン重合の場合とはきわめてするどい対照をなしていることに注意したい。このことは配位アニオン重合においてはエステル基のアルコキシ基における α 分岐によるかさ高さが、 α -メチル基との相互作用によって配位の強さに影響し、そのため図7のような生長末端における環形成あるいは環の立体化学的な安定性がつよ

図 8-1 Bovey σ_2 と立体規則度 (i, h, s) との関係図(III)

$n\text{-BuLi}$ 触媒, -70°C
1: メチル, 2: エチル, 3: イソプロピル, 4: t -ブチル
▲: s , ■: h , ●: i

※16 なおこれに対応して…… llldlll ……型ポリマーの生成に有利に働く生長点も存在するはずである。

図 8-2 笛野 σ_2 と立体規則度 (i, h, s) との関係図 (I)

$n\text{-BuLi}$ 触媒, -70°C
1: メチル, 2: エチル, 3: イソプロピル, 4: t -ブチル
▲: s , ■: h , ●: i

図 8-3 笛野 σ_2 と立体規則度 (i, h, s) の関係図 (II)

($\text{LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$), RMgBr 触媒, -70°C
1: メチル (PhMgBr), 2: エチル (PhMgBr), 3: イソプロピル (PhMgBr), 4: イソプロピル ($\text{LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$), 5: イソプロピル ($n\text{-BuMgBr}$), 6: t -ブチル ($\text{LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$), 7: t -ブチル (PhMgBr , 0°C), 8: t -ブチル ($n\text{-BuMgBr}$)
▲: s , ■: h , ●: i

く、影響されるためであろうと考えると合理的に説明できそうである。

メタクリル酸 2,4,6-トリフェニルベンジル、ネオペンチルの合成および重合実験に協力された宮廻拓志氏に感謝します。ポリメタクリル酸メチルの NMR の解析に助言をいただいた呉羽紡績株式会社の中条利一郎氏、佐藤至朗氏ならびに NMR を測定された黒田高致氏に深く感謝します。対掌サイトモデルの数学的意味について議論していただいた京都大学工学部古川研究室笛野高之氏に感謝します。