- 39) 古川, 三枝, 安久津, 安井, 高分子討論会発表 (1964 年 11 月, 東京), 講演要旨集, p. 177.
- 40) 安井, 古川, 三枝, 第 10 回学協連発表 (1964 年, 東京) 講演要旨集, p. 42.
- 41) E. J. Vandenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3538 (1961).
- 42) J. Furukawa, *Polymer*, 3, 487 (1962).
- 43) 石森, 鶴田, 日化 16 年会講演 (1963 年, 東京) 要旨集, p. 332.
- 44) 石森, 鶴田, 高分子 12 回年次大会講演 (1963 年, 東京) 要旨集, p. 89.
- 45) T. Tsuruta, K. Matsuura, S. Inoue, *Makromol. Chem.* 75, 211 (1964).
- 46) K. Matsuura, T. Tsuruta, Y. Terada, S. Inoue, *Makromol. Chem.* in press (1965).
- 47) 石森, 友重, 鶴田, 未発表.
- 48) G. Natta, J. Inorg, *Nuclear Chem.* 8, 589 (1958).
- 49) P. Cossee, *J. Catalysis*, 3, 80 (1964).
- 50) E. J. Arlman, *J. Catalysis*, 3, 89 (1964).
- 51) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catalysis*, 3, 99 (1964).
- 52) J. Boor, Jr, E. A. Youngman, *Polymer Letters* 2, 265 (1964).
- 53) G. Natta, G. Dall' Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori, A. Zambelli, *Makromol. Chem.* 54, 95 (1962).
- 54) G. Natta, *Pure and Applied Chem.* 4, 363 (1962).
- 55) G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1488 (1962).
- 56) A. Zambelli, G. Natta, I. Pasquon, *J. Polymer Sci. C* 4, 411 (1963).
- 57) R. D. Lundberg, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3961 (1957).
- 58) D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, A. Elliott, *Makromol. Chem.* 35, 222 (1960).
- 59) R. E. Nylund, W. G. Miller, *Biopolymers* 2, 131 (1964).
- 60) 松浦, 井上, 鶴田, *Makromol. Chem.* 投稿中.
- 61) 井上, 松浦, 鶴田, 工化 67, 1644 (1964).
- 62) K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* 80, 149 (1964).
- 63) 鶴田, 藤尾, 古川, 工化 66, 365 (1963); *Makromol. Chem.* 80, 172 (1963).
- 64) 鶴田, 榎本, 中山, 工化, 印刷中.
- 65) 鶴田, 金井, 榎本, 工化, 投稿中.
- 66) T. Tsuruta, K. Matsuura, S. Inoue, *Makromol. Chem.* in press (1965).
- 67) J. F. Brown, Jr, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. Kiser, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 6194 (1960).

アルデヒドの重合とその立体化学

三 枝 武 夫*

1 緒 言

1-1 アルデヒド重合の史的展開

アルデヒドの重合の歴史は古い。1832 年の Justus Liebig's *Annalen der Chemie* の第 1 巻にクロラール (トリクロルアセトアルデヒド) から固体の生成することが書かれている¹⁾。また, 1859 年 Butlerov²⁾ がホルムアルデヒドの水溶液を濃縮してパラホルムアルデヒドをつくっている。むろん, 当時は高分子の概念は全くなく, これらの重合体は, 高分子として取扱われてはいない。その後ホルムアルデヒド (水溶液) やクロラールの反応に関する古い文献の中に, 今日でいう重合にあたる記述が散見される。

アルデヒドの重合の, 最初の系統的な研究は 1925 年頃から Staudinger によって行なわれたホルムアルデヒドの重合に関するものである。そのなかに, はじめて高分子化合物としての取扱いが出てくる。また 1929 年 Conant³⁾ がブチルアルデヒドなどの高圧重合を報告し, ついで 1936 年 Travers⁴⁾ と Letort⁵⁾ はそれぞれ独立にアセトアルデヒドの凍結重合を発見している。1947 年 du Pont 社で無水のホルムアルデヒドの重合の研究が開始され, それがやがて "Delrin" の登場をもたらした⁷⁾。

一方, アセトアルデヒドの重合はモノマーの凍結によってのみ可能とされていたが, 1959 年我々は^{8,9,10)} アルミナを触媒に使え

ばモノマーの凍結なしに高収率で高重合度のポリマーが生成することを見出し, その後多くの研究者により重合触媒や重合反応についての研究が行なわれるようになった。そのころ, 他の重合反応の分野で有機金属化合物, またはこれと遷移金属化合物とを組み合わせた系による立体特異性重合の研究がさかんに行なわれており, アルデヒドの重合にも有機金属触媒がとりいれられ, その結果, 結晶性のイソタクチックポリアセトアルデヒドが合成されるに至った¹¹⁻¹⁵⁾。現在, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒドをはじめ, その他のアルデヒドの重合に対して多くの触媒が知られ, また重合機構についても種々研究が行なわれている。しかしながらホルムアルデヒド以外のアルデヒドポリマーは, まだその安定化が成功しておらず, 実用化されるには至っていない。

本総説ではホルムアルデヒド以外のアルデヒドの重合についての今までの研究をまとめ, 重合体の構造や重合機構を立体化学の立場からながめてみた。アクロレインは興味あるモノマーであるが, その重合がビニル基によるものが多く, ここでは割愛した。

1-2 アルデヒドの重合性

アセトアルデヒドには二つの重合様式がある。

(1) ではポリアセタール, (2) ではポリビニルアルコールが

* Takeo SAEGUSA 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田。

生成する。後者は工業的にも重要と思われるが、重合度の高いものはまだつくられていない^{16,17)}。高重合度ポリマーは、もっぱら(1)によるものであり、また他のアルデヒド類の重合も(1)についての研究が殆んどである。本総説でもこれに限定して述べる。

アルデヒドのアセタール重合はふつうはカチオン触媒、アニオン触媒および配位アニオン触媒、あるいは特殊な場合にはラジカル触媒によってひきおこされるが、それは平衡反応である。

この反応の熱力学的データは、厳密にもとめられてはいないが、天井温度の大体の値として、 CH_3CHO ： -30°C から -40°C の範囲¹⁸⁻²²⁾、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ： 0°C ¹⁸⁾、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ ： -18°C ²³⁾ または -30°C ¹⁸⁾、 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ ： -150°C ¹⁸⁾、 Cl_3CCHO ： $+40^\circ\text{C}$ ¹⁸⁾ が与えられている。これらの数値は重合率と重合温度との関係から推定されたもので、重合触媒や重合条件のちがいで多少ちがっている。

アルデヒドのカルボニル基の重合温度限界を利用すれば、別種の官能基をもつアルデヒドで反応温度をえらぶことにより、重合に関与する官能基を選択することができる。たとえばグリシジルアルデヒド(4)を $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ 触媒で低温(-78°C)で重合させると主としてアルデヒド基による重合(5)が、一方同じ触媒で高温(室温程度)で重合させると主としてエポキシ基の開環重合(6)がおこる^{24,25)}。

また 3,4-dihydro-2H-pyran-2-carboxyaldehyde (アクロレインのダイマー)(7)には重合性の官能基として炭素間二重結合とカルボニル基がある。低温、カチオン触媒で重合させるとカルボニル基の開いたユニット(8)、同じ触媒で高温で重合させると二重結合の開いたユニット(9)の割合が多くなる^{26,27)}。

アルデヒド類のカルボニル基の重合反応性と、その IR 吸収の $\nu_{\text{C=O}}$ との関係が Vogl²³⁾ により指摘されている。すなわち $\nu_{\text{C=O}}$ が 1750 cm^{-1} 以上のクロラールとホルムアルデヒドは重合性が大きく、ピリジン等の弱塩基でも容易に重合し、 $1750\sim 1725\text{ cm}^{-1}$ の一般脂肪族アルデヒドは金属アルキルや金属アルコキシドのような高活性な触媒によって重合し、 $\nu_{\text{C=O}}$ が 1725 cm^{-1} 以下のものは重合性に乏しい。アルデヒドの重合性はまた水和物やヘミアセタール(アルコールとの付加物)の生成のしやすさと平行的な関係にある。重合性の大きいクロラールやホルムアルデヒドは水溶液中でほとんど水和物として、アルコール中ではヘミアセタールとして存在するのに対して、重合性のあまり大きくない脂肪族アルデヒドでは水和物やヘミアセタールの平衡濃度が約 50% である。アルデヒド類の重合の歴史でクロラールやホルムアルデヒドの重合が一番古く、今から 100 年以上も前から知られていたことはこれらモノマーの大きな重合性を考えて興味深い。

アルデヒド類の重合性や重合触媒の活性度に関連して考慮しなくてはならぬものに重合反応以外の副反応の問題がある。たとえばアルカリ金属アルキルやアルコキシドは活性な重合触媒であるが、他方副反応のアルドール縮合をひきおこす傾向も強く、アルドール縮合をおこしやすいアセトアルデヒドの重合では -100°C 位の低温にしなければ好結果がえられない。またアルミニウム化合物を触媒にするときは Tishchenko 反応や Meerwein-Ponndorf 還元等がおこり、副反応生成物は触媒を失活させる。

1.3 ポリアルデヒドの分子構造

ポリアルデヒドの主鎖炭素原子は α -オレフィンポリマーにおけると同様に、擬不斉炭素であって、その configuration が規則的であるかどうかによってアタクチック、イソタクチックおよびシンジオタクチックの三種の可能性が形式的に考えられる。

この線状ポリアルデヒドの立体特異性はまた環状 3 量体の立体特異性に相当している。アルデヒドの 6 員環環状 3 量体(10)は一般に“パラ何々アルデヒド”(アヒトアルデヒドの場合のみは単にパラアルデヒド)とよばれ、ふつうアルデヒドを酸で処理することによってつくられる²⁹⁾。

生成する環状 3 量体は、椅子型のコンフォメーションをしており、それには置換基 R の配置によって(11)と(12)の二つの異性体の存在する可能性がある。(11)では R がすべて equatorial についており、線状ポリマーのイソタクチック構造に、(12)では 1 つの R が axial につき、線状ポリマーのシンジオタクチックおよびヘテロタクチック構造に相当する。

$\text{R}=\text{CH}_3$ のパラアルデヒドには式(11)に相当するもののみが知られているが、 $\text{R}=\text{CCl}_3$ のクロラールの 3 量体では mp 116°C と 152°C の二つの異性体が単離され³⁰⁾、NMR、IR および双極子能率の研究から、前者は式(12)、後者は式(11)に対応することが明らかにされている³¹⁾。

ポリアセトアルデヒドでは今迄に非晶性のアタクチックポリマーと、結晶性のイソタクチックポリマーが知られ、シンジオタクチックの構造は認められていない。リン酸触媒でつくられた非晶性のアタクチックポリマーが、イソタクチック配列とヘテロタクチック配列をしていることが NMR より示唆されている¹²¹⁾(後述)。他のアルデヒドではおもに結晶性のイソタクチックポリマーがつくられ、あるものについてアタクチックポリマーも若干知られている。イソタクチックポリマーとアタクチックポリマーとは性質が著しくちがっている。たとえばアセトアルデヒドのアタ

図1 ポリアセトアルデヒドの赤外吸収スペクトル (11)

クチックポリマーは軟かいゴム状の弾性体であるが、イソタクチックポリマーは非常に硬い樹脂状物である。また溶解性でも、前者は石油エーテル以外の殆どの有機溶剤にとけるが、後者はそのイソタクチンテターの低いものがクロロホルムにとけるだけでふつうの有機溶剤にはとけない。

アセトアルデヒドのイソタクチックポリマーとアタクチックポリマーのIRスペクトルを図1に比較してあげた¹¹⁾。前者では一般に吸収がシャープになっており、又結晶性バンドとみられるものが認められる。図2には両者のX線回折図をしめす²⁹⁾。結晶性の大きなちがいが示されている。

図2 ポリアセトアルデヒドのX線図 (29)

a: アタクチックポリマー
b: イソタクチックポリマー

Natta ら²⁹⁾はアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-および *i*-ブチルアルデヒドのイソタクチックポリマーの結晶構造をX線解析によってあきらかにした。これらイソタクチックポリマーはいずれも4回らせん構造を有し、その繊維周期は *i*-ブチルアルデヒド (5.2 Å) をのぞきいずれも 4.8 Å であり、ポリマー分子の配列は $I4_1a$ 空間群に相当する。図3にイソタクチックポリアセトアルデヒドの結晶構造をあげる。

図4にはプロピオンアルデヒド、*n*-および *i*-ブチルアルデヒドならびに *i*-バレルアルデヒドの結晶性ポリマーのX線粉末スペクトルを、表1にはこれらポリマーの主要な面間隔のデータをポリアセトアルデヒドに関するものとともにあげる。最初の回折極大値に相当する所の、分子軸に平行な面の間の距離がアルデヒドの炭素数とともに増大することがわかる²⁹⁾。

2 アルデヒドの重合方法と重合触媒

2.1 アルデヒドの重合方法

図3 イソタクチックポリアセトアルデヒドの結晶構造 (29)

図4 結晶性ポリアルデヒド (ベンゼン不溶部) のX線回折スペクトル (29)

a: ポリプロピオンアルデヒド b: ポリ *i*-ブチルアルデヒド
c: ポリ *n*-ブチルアルデヒド d: ポリ *i*-バレルアルデヒド

表1 結晶性ポリアルデヒドの主要面間隔の比較 (29)

	d (Å)	相対強度
ポリアセトアルデヒド	7.30	100
	5.15	7
	3.87	35
ポリプロピオンアルデヒド	8.76	100
	6.19	6
	4.08	20
ポリ <i>i</i> -ブチルアルデヒド	9.06	100
	4.38	30
	10.01	100
ポリ <i>n</i> -ブチルアルデヒド	7.08	6
	4.48	15
	4.22	15
ポリ <i>i</i> -バレルアルデヒド	3.89	4
	10.31	100
	7.28	8
	4.60	32
	3.60	8

アルデヒドの重合方法には高圧重合、凍結重合、放射線重合および触媒重合が報告されている。また2官能性のグリオキザールとアルタルアルデヒドは保存中自然重合する。

2・1・1 高圧重合 Conant ら^{4,35,36}) は *n*-ブチルアルデヒドが室温、12000 atm 下に重合することを見出した。この重合にはモノマーをあらかじめ空気と接触させておくことが必要であって、よく精製した純粋なモノマーを使ったときには、重合がおこらない。重合前の酸素の吸収量と重合速度とはほぼ比例する。酸化生成物とみられる酪酸の添加では重合はおこらぬが、過酸化ベンゾイルを加えると重合がおこることから、ラジカル重合機構が出された。とくに触媒を加えないときも空気との接触によって過酪酸が生成し、これがラジカル重合をひきおこすと考えられるわけである。さらに Zhulin らはこの高圧重合に対するヒドロキノンの禁止作用³⁷) および金属鉛の重合促進作用を報告している³⁸)。

高圧重合は *n*-ブチルアルデヒドのほか、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*i*-ブチルアルデヒド、*n*-パレルアルデヒド、および *n*-ヘプタナールについて行なわれている^{37,39})。これらのうちアセトアルデヒドと *n*-ブチルアルデヒド以外は結晶性ポリマーとなる。

2・1・2 凍結重合 アセトアルデヒドを -123.5°C の凝固点以下に冷却して結晶化させると、重合することを見出したのは、Travers⁵) と Letort⁶) である。これは他種モノマーには見られない現象で、その後 Letort ら³⁹⁻⁴³)、Rigby ら⁴⁰) および Bevington ら⁵⁰) によってその重合機構の解明が行なわれた。

凍結重合はアセトアルデヒドに対してのみ有効で、これにはモノマーの凝結結晶化が不可欠であること^{41,49}) および重合がモノマーの結晶固相と液体モノマーとの界面でおこること⁴⁴) が示されている。またモノマーを凍結させる前にあらかじめ酸素(空気)と接触させなければ重合はおこらず、さらに重合速度は吸収した酸素量と密接な関係にあること⁴³) から、モノマーの酸化によって生じた過酢酸が重合開始にあずかるカチオン重合機構が考えられている⁴⁵)。事実この凍結重合に一般の酸触媒を添加すると重合率が上昇する^{46,48})。

凍結重合の速度論的研究も行なわれている^{43,49,50})。モノマーの凝結速度がはやすぎると、重合の場である固-液両相の界面が存在持続する時間が短かく重合率は低い。モノマーの凝結に要する時間が長い程、すなわち、ゆっくり凍結させる程重合率は増大する。しかし、凝結時間があまり長すぎるとはじめ生成したポリマーが液相にうつり、モノマーの結晶配列を乱すためそれ以後重合はおこらず全体の重合率も著しく小さくなってしまふ。

凍結重合ではポリマーの収率は一般に小さく、通常は数%、最適条件下でも40%以下である。

2・1・3 放射線重合 アセトアルデヒドの液相および固相における放射線重合が Chachaty⁵¹) によって報告されている。 γ 線照射によりアセトアルデヒドは液相(-80°C)でも低速度ながら重合する。この液相 γ 線照射重合は微量(10^{-5} mol/ml)のベンゾキノンの添加によって禁止される。

アセトアルデヒドを凍結させ、その結晶を液体窒素の温度から徐々にあたためてゆくと、その融解点でいわゆる凍結重合がおこるのであるが、融解点以下で固相を予め放射線照射しておく、凍結重合の重合率が著しく向上し、90%近くにもなる。

X線照射の場合は、固相では重合がおこるが、液相ではおこら

ない。

プロピオンアルデヒドは凍結重合はしないが、固相でX線照射すると重合するようになる⁵¹)。

2・1・4 触媒重合 適当な触媒をつかえばアセトアルデヒドの重合にモノマーの凍結は必ずしも必須の条件ではないことが筆者らによって示されて以来、多くの重合触媒が見出され、さらに触媒研究の進展により、立体規則性ポリマーがつくられるようになった。またアセトアルデヒドの重合触媒は他のアルデヒド類の重合にも試みられ、それまで高圧重合でよく不安定なポリマーしか知られていなかったこれらのアルデヒドから比較的安定な結晶性ポリマーがつくられるようになった。

表2には、今まで報告されているアセトアルデヒドの重合触媒を、表3には他のアルデヒドに対するものを一括して挙げた。

アセトアルデヒドの重合において、No. 1 から No. 6 までの触媒系は、カチオン重合によって非晶性のアタクチックポリマーを、No. 7 から No. 10 a までのものはアニオン重合または配位アニオン重合によりイソタクチックポリマーを生成せしめる。このうち、No. 9 a (ロ) および No. 10 a はアタクチック重合の触媒とイソタクチック重合のそれとの組みあわせと見ることができるが、これらの系によるとイソタクチックブロックとアタクチックブロックとからなるステレオブロックポリマーが生成する。また表3でアセトアルデヒド以外のアルデヒドは一般にカチオン、アニオン、配位アニオン触媒のいずれのタイプによっても一般に結晶性のイソタクチックポリマーとなるが、触媒のタイプあるいは同じタイプでもその種類によって生成ポリマーのイソタクシティーはことなる。

No. 1 の水素酸触媒中で、表記以外の H_2SO_4 は環状3量体のパラアルデヒドのみを生じ線状高重合体は生成しない⁵³)。No. 1 a

表 2 アセトアルデヒドの重合触媒

No.	触媒系	例	文 献
1.	水素酸 (pK_a 2 以下のもの)	HCl , H_3PO_4 , HNO_3 , CF_3COOH , リンモリブデン酸	53
1 a.	水素酸-アセタール	$\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CH}_3\text{CH}(\text{OEt})_2$	54
2.	ルイス酸	$\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$, AsF_3 , AsCl_3 , SbF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , TiF_4 , SbCl_3 , Et_2AlCl , $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, EtAlCl_2	15, 53, 55~58
2 a.	ルイス酸-担体	BF_3 -アルミナ, -ケイソウ土, -酸性白土, -ポリプロピレン, -モレキュラシーブ	59,
3.	ポリリン酸-添加物	ポリリン酸-含窒素化合物, -キノン, -金属塩, -金属酸化物	60, 61
4.	金属硫酸塩	Al , Fe , Cr , Zn , Cu の硫酸塩	53, 62
4 a.	金属硫酸塩-硫酸錯合体	上記硫酸塩と硫酸との錯合体	63
5.	金属酸化物	アルミナ, ケイソウ土, シリカ・アルミナ, シリカ, CrO_3 , MoO_3	1~3, 58, 64
6.	ホスフィン		65
7.	アルカリ金属アルキル	LiBu^*	12, 66~68
7 a.	アルカリ金属-芳香族炭化水素錯合体	Li , Na , K -ナフタリン, -アントラセン	68
8.	アルカリ金属アルコキシド	LiOBu^{**}	15, 66
9.	有機金属化合物 (周期律表 II, III 族)	AlR_3 , ZnR_2 , MgR_2 , RMgX , CdR_2 , BeR_2	11~14, 18~20, 56
9 a.	有機金属化合物-添加物系	イ) $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$	19, 70, 71
		ロ) $\text{AlEt}_3\text{-アルミナ}$	72, 73
		ハ) $\text{AlEt}_3\text{-CH}_3\text{COONa}$	74
		ニ) $\text{AlEt}_3\text{-LiOH}$, NaOH , KOH	75
		ホ) $\text{AlEt}_3\text{-ケトン-H}_2\text{O}$	76
		ヘ) $\text{AlEt}_3\text{-酸アミド(-H}_2\text{O)}$	76
		ト) 有機金属-ポリリン酸	76 a
		チ) $\text{ZnEt}_2\text{-ヒドロペルオキシド}$	77
10.	金属アルコキシド (周期律表 II, III, IV 族)	$\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Zn}(\text{OR})_2$, $\text{Mg}(\text{OR})_2$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$, Et_2AlOR	11, 12, 79, 80
10 a.	金属アルコキシドの部分加水分解物	$\text{Al}(\text{OR})_3$ の部分加水分解物	73

表3 アルデヒド類の重合
(触媒系の番号は表2アセトアルデヒドの場合と同じ)

No.	触媒系 タイプと例	アルデヒドモノマー (RCHO)	文献
1.	水素酸 H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄	<i>i</i> -C ₃ H ₇ CHO Cl ₃ CCHO	81 82
2.	ルイス酸 {BF ₃ ·Et ₂ O, AlBr ₃ , FeCl ₃ , SnCl ₄ , SnBr ₄ , Et ₂ AlCl, EtAlCl ₂ 等 BF ₃ ·Et ₂ O BF ₃ ·Et ₂ O	脂肪族飽和アルデヒド R=C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>i</i> -C ₃ H ₇ , <i>n</i> -C ₄ H ₉ , <i>i</i> -C ₄ H ₉ , C ₆ H ₁₃ ClCH ₂ CHO CHO CH ₂ (CH ₂ CHO) ₂	15, 81, 83~85 86 26 87, 88
4.	金属硫酸塩 (表2参照)	光学活性アルデヒド <i>n</i> -C ₃ H ₇ CHO, <i>i</i> -C ₃ H ₇ CHO	89, 96
4 a.	金属硫酸塩-硫酸錯合体 (表2参照)	<i>n</i> -C ₃ H ₇ CHO, <i>i</i> -C ₃ H ₇ CHO, CH ₃ O(CH ₂) ₃ CHO	22 90
6.	ホスフィン (Bu ₃ P)	CHO	26
7 a.	アルカリ金属-芳香族 炭化水素錯合体	<i>n</i> -C ₃ H ₇ CHO, <i>i</i> -C ₃ H ₇ CHO, Cl ₃ CCHO, OHC-CHO	91, 92
7 b.	アルカリ金属* (K-, Li-sand)	<i>n</i> -C ₃ H ₇ CHO	67
7 c.	アルカリ金属ゲル*	<i>n</i> -C ₃ H ₇ CHO	67
8.	アルカリ金属アルコキシド LiOR, NaOR, KOR (R=アルキル CH ₂ C ₆ H ₅ , (CH(C ₆ H ₅)) ₂ , C(C ₆ H ₅)) ₃) KOC(C ₆ H ₅) ₃ KOC(C ₆ H ₅) ₃ KOC(C ₆ H ₅) ₃ NaOCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	脂肪族飽和アルデヒド R=C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>i</i> -C ₃ H ₇ , <i>n</i> -C ₄ H ₉ , <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ , <i>n</i> -C ₇ H ₁₅ C ₆ H ₅ CH ₂ CHO CH ₃ OCH ₂ CHO Cl ₃ CCHO F ₃ CCF ₂ CF ₂ CHO <i>n</i> -C ₃ H ₇ CHO	15, 66, 67 67 67 67 67 93
9.	有機金属化合物 (周期律表 II, III 族) (表2参照)	脂肪族飽和アルデヒド R=C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>i</i> -C ₃ H ₇ , C ₆ H ₅ CH ₂ , C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ , C ₆ H ₅ CH(CH ₃)CH ₂ , ClCH ₂ CHO, Cl ₃ CCHO	11~14, 67, 85, 86, 94
	AlEt ₃	CHO	26
	AlEt ₃	-CHO, -CHO	94
	AlEt ₃	CH ₂ -CH-CHO	24, 25
	AlEt ₃	CH ₂ (CH ₂ CHO) ₂	87, 95
	AlEt ₃	光学活性アルデヒド	89
9 a.	有機金属化合物-添加物系 ZnEt ₂ -2,6(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ Li* AlEt ₃ -TiCl ₄ * AlEt ₃ -Ti(OR) ₄ *	Cl ₃ CCHO <i>n</i> -C ₃ H ₇ CHO <i>n</i> -C ₃ H ₇ CHO	97 67 67
10.	金属アルコキシド (周期律表 II 族, III 族)	C ₂ H ₅ CHO CH ₂ (CH ₂ CHO) ₂ CH ₂ -CHCHO	11, 12 99 24, 25
11.	ビリジン*	Cl ₃ CCHO	82
12.	過酸化物 過酸化ベンゾイル, クメンヒドロペルオキシド等	CF ₃ ·CHO, CF ₃ ·CF ₂ CHO	99 a

* 表2のアセトアルデヒドの重合触媒にみられないもの

の H₃PO₄-CH₃CH(OC₂H₅)₂ 系ではアセタール末端をもつ液体のポリアセトアルデヒドが生ずる。

No. 2 のルイス酸触媒で、あまり酸強度の強いものはパラアルデヒドを生成する⁵³⁾。ルイス酸触媒によるアセトアルデヒドのカチオン重合で最もよい結果をあたえる方法として、液体エチレン中、BF₃ 触媒、-130°C で重合させる方法が提案されている⁵³⁾。ルイス酸触媒によるアセトアルデヒドの重合では一般にアタクチックポリマーが出来るが、BF₃ 触媒の場合はごく少量 (全生成ポリマーの 0.55%) の結晶性イソタクチックポリマーが得られる。このときのアタクチックポリマー生成の重合活性種がイソタクチックポリマーのそれと同じであるかどうかは、立体規則性重合の機構を考える上に重要な点である。

EtAlCl₂, Et₃Al₂Cl₃ および Et₂AlCl などのアルキルアルミニウムハロゲン化物は強いルイス酸で¹⁰⁴⁾、カチオン重合をひきおこし、非晶性のポリアセトアルデヒドをあたえる⁵⁸⁾。

アセトアルデヒド以外のアルデヒドでは、これらルイス酸触媒により一般に結晶性のイソタクチックポリマーとなるが、アルキル触媒や配位アニオン触媒を用いるときよりは生成ポリマーの立体規則性は劣っている。また同じカチオン重合でもルイス酸触媒の種類によって生成ポリマーの立体規則性は多少こととなる。たとえば SnBr₄ 触媒による *n*-ブチルアルデヒドのポリマーは若干結晶性のペンタン可溶部 88% とペンタン不溶の高結晶性部 12% とよりなるが、SnCl₄ 触媒では全ポリマーが可溶でほとんど非晶性である。

No. 3 はオルトリン酸と P₂O₅ とを混ぜて加熱反応させたポリリン酸に含窒素化合物たとえばアニリン、モノメチルアニリン、シクロヘキシルアミン、トルイジン、ベンジジン、尿素、第4級アンモニウム塩やキノ類を添加したもの、あるいはそれ自身では触媒活性をもたない金属塩や金属酸化物をポリリン酸で活性化したものである^{60, 61)}。ポリリン酸-モノメチルアニリン系による重合に対して、触媒系のアルカリ滴定曲線や IR スペクトル、あるいはこれにアセトアルデヒドを加えた系の IR スペクトルの結果から、重合は触媒系に活性化吸着されたモノマーに、プロトンが付加してひきおこされるカチオン重合であることが推定された⁶⁰⁾。

No. 4 の2価および3価の金属硫酸塩は固体酸として働くことはよく知られているが、アルデヒドの重合には酸度関数 3.3 以下の酸強度をもつものが触媒として有効である^{22, 62)}。これに硫酸のついた錯合体 (No. 4 a) はより高活性である^{63, 90)}。

No. 5 の金属酸化物は、同じく固体酸として作用するものと思われる。これらのうちアルミナはアセトアルデヒドを配位吸着させることが IR スペクトルのカルボニル基の吸収バンドのシフトによって示されている (図8)。この活性化吸着は後述するように Al(OR)₃ や AlR₃ においてもみられ、またアルキレンオキシドの重合に対するアルミナの触媒作用^{105~107)}などを考慮すると、アルミナによるアセトアルデヒドの重合が配位アニオン機構である可能性が考えられる。シリカなどの固体酸ではアルミナの場合とことなりアセトアルデヒドのカルボニルバンドのシフトはみとめられない⁵⁹⁾。

No. 7 のアルカリ金属アルキルやアルカリ金属と、ナフタレンの錯合体を触媒にすると、アルドール縮合等の副反応がおこりやすい。アセトアルデヒドの重合を選択的に円滑にすすめるには、-100°C 程度の低温が必要である。*n*-ブチルアルデヒドや *i*-ブチルアルデヒドはアセトアルデヒドよりもアルドール縮合をおこしにくい。それ故アルカリ金属化合物触媒によるこれらの重合はアセトアルデヒドよりも容易である⁹¹⁾。

一般の有機金属化合物を触媒にしたときと同様、アルカリ金属アルキルはアセトアルデヒドモノマーと反応して、金属アルコキシドをあたえ、これが真の触媒活性種となっているものと思われる。

No. 8 のアルカリ金属アルコキシドは、前項で述べたと同じ理由でアセトアルデヒド以外的高级アルデヒドの重合により適して

いる。Vogl^[67] は *n*-ブチルアルデヒドの重合で LiOR 型触媒の活性に対する R の効果をしらべ、

のように R の bulkiness が大きい程触媒活性が高くなる結果を示した。触媒種の会合の程度が触媒活性を支配する因子の一つとなることがわかる。(C₆H₅)₃COK がアルカリ金属アルコキシドのうちで最も高活性である^[67]。これによるアセトアルデヒドのポリマーにはかなり非晶性部が含まれるが、他の長鎖アルデヒドのポリマーは殆んど不溶性の結晶性部からなっている。

No. 9 の周期律表Ⅱ族とⅢ族元素の有機金属化合物は、アセトアルデヒドや他の多くのアルデヒドに対してすぐれた立体特異性重合触媒で、結晶性のイソタクチックポリマーをあたえる。著者らはこの触媒の活性種は一般式 (13) に示すように、相当する金属アルコキシド (又はアルキル金属アルコキシド) であることを推定し金属アルコキシド (No. 10) が重合触媒になることを見出した^[11]。しかし金属アルキルと相当する金属アルコキシドとの触媒作用、とくに立体特異性は同一でなく、一般に前者の方が立体特異性は低い。この点は次節で論ずる。

有機金属化合物に種々の添加剤を加えて反応させ、触媒活性や立体特異性を向上させる試みが多数報告されている (No. 9a (イ)～(リ))。これらの系は R_{3-n}AlY_n (n=1, 2, 3; Y=OR, -NR₂, -O- 等の陰性原子団) で示されるものが触媒種の主成分となっているように思われる。触媒活性や立体特異性は Y の種類によってかわることは勿論、R の大きさや会合度など多くの因子によって支配されるが、重合機構とくに成長段階における立体規制の機作については不明な点が多い。重合機構の複雑さは添加剤の性質の多様性からも容易にうかがえる。また ZnEt₂-Al(OR)₃ 系 (No. 9a (リ)) によるアセトアルデヒドと *n*-ブチルアルデヒドとの共重合の速度がそれぞれの単独重合にくらべて著しく大きくなる現象なども、触媒系がアルデヒドモノマーによって変質する結果であろうと思われる。

-AlR₃-H₂O 系触媒はアルデヒドの重合のみならず 3 員環、4 員環および 5 員環環状エーテルやビニルモノマーの重合にも特異な触媒作用を有している^[108-112]。アセトアルデヒドの重合においては H₂O/AlEt₃=0.5 付近で立体特異性が最高になる^[19,70,71]。このときの触媒種は [Et₂AlOAlEt₂] が 2 分子会合したものであることがわかった^[71]。AlEt₃-H₂O 系には比較的強いルイス酸点とブレンステッド酸点が存在し、この系はカチオン重合触媒として作用することが多いが、アセトアルデヒドの重合では、おそらく、Et-Al< の結合がアルデヒドモノマーと式 (13) にしたがって反応し、RO-Al< に変化し、配位アニオン機構で重合が進むと思われる。RO-Al< となれば、ルイス酸の酸強度は著しく低下する^[114]。

No. 10 の金属アルコキシドはアルデヒドの配位アニオン触媒の基本形である。有機金属を触媒にしたときでも、触媒の活性種は相当するアルコキシドであろうことはすでに述べた。金属アルキルのうちで式 (13) がおこりにくいものには触媒活性がないが別につくられる同じ金属のアルコキシドは活性であることがある。たとえば SnEt₄ は式 (13) をおこさず活性がないが、Sn(OR)₄ は活性である^[12]。

2.2 ジアルデヒドの重合

グリオキザールは容易に重合して白色固体をあたえる。その構造は次式であたえられているが^[115,116]、恐らく実際はこのような単純で規則的なものでなく、アセタール結合が分子間にも存在している 3 次元構造であろう。

グリオキザールの重合には放射線重合^[117,118]や Na-ナフタリン錯合体触媒による重合が報告されている。

ジアルデヒドの重合で興味あるものにグルタルアルデヒドの重合がある。自然重合^[88]、触媒重合 (BF₃·Et₂O^[87,88,95,98], Al(OR)₃^[98], AlR₃^[87,95], AlEt₃-H₂O 系^[95]) では環化重合機構によってテトラヒドロピラン環ユニット (15) をもつポリマーが生成する。

二つの重合性官能基をもつモノマーが、分子内および分子間成長を交互にくりかえしつつ重合して、環構造をもつポリマーとなるいわゆる環化重合はジビニルモノマーや、非共役ジオレフィンですでによく知られている。アルデヒドの重合にこの原理がとりいれられたのは自然のなりゆきで、これに関して 4 つの研究グループの報文がほとんど同時に出た^[*1]。このことは高分子合成の分野で、相互に接近または共通したテーマが多くの人々により同じ時期に研究されている現状を示す例として興味深い。

ジアルデヒドとしては、ほかにスベルアルデヒドの重合も行なわれている^[120]。

2.3 共重合

ビニルモノマーや α-オレフィンで広く行なわれている共重合がアルデヒドの重合の分野にもとりいれられたのはこれまた自然のなりゆきである。表 4 に、手もとの資料によって今まで報告されているものを一括した。

アルデヒドの共重合での問題点の一つは 2 種のアルデヒドの混合物を重合させても真の共重合体が生成するとはかぎらず、一方のみの単独重合体かまたは 2 種の単独重合体の混合物になることがかなり多いことである。また触媒種のわずかなちがいが共重合体組成を顕著に変化させることも特徴の一つである。たとえば著者ら^[120]はアセトアルデヒドとクロラールとの混合物を AlEt₃ 触媒で重合させるとほぼ 1:1 の交互共重合体に近いものが生ずるが、Et₂AlOR や Al(OR)₃ 触媒ではアセトアルデヒドの単独重合体のみが生成することを見出した。AlEt₃ 触媒でも Et₂AlOR 型の化学種が生ずるのであるが、触媒の会合度のちがいが共重合体組成を大きくかえていると想像される (次節参照)。

アルデヒドの共重合機構について断片的な知見は多少得られているが、共重合反応全体を総括的に論ずることはまだ不可能であ

*1 報文受理はいずれも 1962 年で、その日付けをみると、Oberverger, 石田ら^[87] が 2 月 6 日、麻生ら^[95] が 7 月 21 日、Kern, Schulz ら^[88] が 7 月 25 日、Meyer, Grev^[98] が 7 月 26 日となっている。

表4 アルデヒド類 (M_1+M_2) の共重合

M_1	M_2 [触媒系 (文献番号)]
CH_3CHO	CH_2O [$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (99), Bu_3N (100), Na -ナフタリン (100), BuLi (101), ZnEt_2 (101), AlR_3 (101), Et_2AlCl (101), $\text{Et}_2\text{AlCl/TiCl}_4$ (101)]
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ [$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (99), $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ (102)]
	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ [$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (99), $\text{ZnEt}_2\text{-Al(OR)}_3$ (78), $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ (102)]
	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ [$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (99), EtAlCl_2 (81), $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ (102)]
	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$ [$\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ (102)]
	[$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (99)]
	[$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (99)]
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$ [$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (99)]
	ClCH_2CHO [AlEt_3 (86)]
	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CHO})_2$ [$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (99)]
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CHO}$ [$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (99)]
	CH_2O , $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ (三元共重合) [AlR_3 (101)]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ [$\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ (102)]
	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$ [$\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ (102)]
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	CH_2O [EtAlCl_2 (81)]
	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ [EtAlCl_2 (67, 81), $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ (102)]
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$ [$\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ (102)]
Cl_3CCHO	CH_2O [Ph_3P , ピリジン (103)]
F_3CCHO	CH_2O [第4級アンモニウム塩 (103a)]

る。共重合の解析を困難にしている主な原因としては、重合系が不均一なこと、生成ポリマーが多くの場合有機溶剤に与けないため精製、分析が確実にできないこと、触媒種が単一でないことなどがあげられるであろう。今後の研究に期待したい。

アルデヒドの共重合の工業的な大きな目的は、溶剤可溶で溶融加工できて、かつ安定性のよいポリマーをつくることにある。この意味で、田中らの研究^{78,102)}は興味がある。すなわちアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、 n -および i -ブチルアルデヒドなどをモノマーとした2成分共重合を $\text{ZnEt}_2\text{-Al(OR)}_3$ 系や、 $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ を触媒として行なうと、一つのポリマー分子中に両モノマーユニットがイソタクチックな構造をとりながらランダムにならんでいる所の Cocrystalline copolymer が生成する。或るものは結晶性、かつ溶剤可溶であり、また熱安定性もかなり向上している。

アルデヒドと他の重合性モノマー類との間の共重合も興味ある問題であるが、今までその例は知られていない。アセトアルデヒドをイソブチレンやビニルエーテルと共に $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ⁸⁴⁾、金属硫酸塩⁹⁰⁾あるいは金属硫酸塩-硫酸錯合体⁶³⁾を触媒としてカチオン重合させてもアセトアルデヒドのホモポリマーしか生成しない。

3 重合機構とその立体化学

3.1 凍結重合

Letort と Richard⁴⁸⁾ はアセトアルデヒドモノマーの結晶構造をX線でしらべ、それにもとずいて、結晶内でモノマーがどのように挙動して重合してゆくかについての考えを出している。図5はアセトアルデヒドの結晶構造をしめす展開図である。アセトアルデヒド分子はOX軸およびOY軸に平行した方向に接近してならんでいるが、重合成長の方向はOX軸と平行と考える。即ち図5で $\cdots \rightarrow$ で示すように① $\rightarrow$ ④ $\rightarrow$ ① $\rightarrow$ ④系列と② $\rightarrow$ ③ $\rightarrow$ ② $\rightarrow$ ③系列の系列に沿って重合がすすむ。この方向のならば方が、ポリマーになったときの構造と近いからである。①

図5 アセトアルデヒドの結晶構造 (48)

図6 アセトアルデの凍結重合におけるモノマー分子の挙動 (48)

$\cdots \rightarrow$ ④ $\rightarrow$ ①系列をXOY面に投影したものが、図6のIである。モノマー分子のカルボニル基の炭素と隣接したモノマーの酸素との間の距離は3.16 Åで、これは、炭素と酸素の van der Waals 半径の和3.10 Åよりもすこし大きい。また隣りあった二つのアルデヒドモノマー分子をつなぐC-O-CおよびO-C-Oのなす角度は102°で、これは、ポリマーの相当する結合の角度110°に近い。

重合の過程は図6のI $\rightarrow$ II $\rightarrow$ III $\rightarrow$ IVのシリーズで示される。まず、IIにおいて、Aにある分子①がBにある分子④の方向に1.75 Å移動してA₁にくる。ここで①モノマーと④モノマーの結合がおこるためには次の4つの変化が必要となる。すなわち、

- (i) ①モノマーの $>\text{C}=\text{O}$ 結合の長さ1.25 Åが伸びて、 $>\text{C}-\text{O}$ 結合の長さ1.40 Åとなる。
- (ii) CH_3-C 結合が0.05 Åだけのびる。
- (iii) $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ の結合角(124°)が $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$ の結合角(110°)にかわるため、①分子の CH_3-C 結合がカルボニル炭素を支点として14°回転する。
- (iv) ①と④のカルボニル炭素の位置を固定し、そのまわりに①と④を8°回転させて $\text{C}_1-\text{O}_1-\text{C}_4$ の結合角にあわせる。

このようにしてできたダイマー(A'-B')が同じような過程でトリマー(A''-B''-C') (図6-III)、さらにテトラマー(A'''-B'''-C'''-D')へとすすむ(図6-IV)。

以上の機作はモノマーの結晶構造のみから考えられているが、モノマー分子の移動と変形が少なく、一応合理的な説明のように思われる。しかし、規則正しく重合連鎖成長が進んでゆけば、ポリマーはシンジオタクチック構造になる筈である。凍結重合ポリマーは非晶性であり、カチオン触媒によるポリマーと同じ IR スペクトルを示し、シンジオタクチック構造は立証されていない。あるいは一つの ①→④→① 系列内ではすすまずに(図 7, 実線), 平行して二つの系列にうつる(図 7, 破線)ことがしばしばおこってアタクチックとなるのかもしれない。

図 7 アセトアルデヒドの凍結重合におけるモノマー結晶中の重合の進みかた

3.2 カチオン重合

アセトアルデヒドは、カチオン重合により非晶性のポリマーとなる。リン酸触媒によるポリマーのマイクロタクシティーが NMR で示らわれている¹²¹⁾。NMR スペクトルの解析に多少不確かな点があるが、Brandrup と Goodman¹²¹⁾ はイソタクチック、ヘテロタクチック、シンジオタクチックの三種の三連子単位のうち前二者のみが存在することを示した。すなわちポリマーは同じ configuration をもつ三つのモノマーユニットのつながったイソタクチックの三連子単位 (DDD, LLL) がランダムに配列したもので、たとえば LLLDDDLLLLLLDDDLLDDDDDD のような構造である。ヘテロタクチックなスイッチが比較的多く存在するために結晶化しがたいのであろうと考える。そして、アセトアルデヒドの同じカチオン重合で生ずる環状 3 量体のパラアルデヒドはイソタクチック構造をしているが(式 (11)), 線状カチオン重合の成長もパラアルデヒドに近い擬 6 員環の遷移状態を経てすすむのであろうと考えるわけである。アセトアルデヒドの環状オリゴメリゼーションと線状重合とは同じカチオン触媒が用いられ、反応温度が高いと(たとえば 0°C) 環状オリゴマーが、反応温度が低いと(たとえば -80°C) 線状ポリマーと環状オリゴマーの両者が生成する。両者の生成機構がかなり近いことは想像される。ただし、パラアルデヒドの開環重合による線状ポリマーの合成は今まで知られていない。

Vogl¹²³⁾ はカチオン触媒のうち $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ のみがごく少量ながら(全ポリマー中 0.55%) 結晶性のイソタクチックポリマーを生ぜしめると報告し、その機構として、生長末端に 2 分子のモノマーが配位したヘリカル構造が立体特異性成長をおこすとのべているが、それに対する根拠は出されていない。

3.3 配位アニオン重合

配位アニオン重合は周期律表Ⅱ族とⅢ族の金属アルコキシド触媒によっておこる。モノマーが触媒金属に配位し、それが開始種アルコキシドアニオン又は成長ポリマー末端アニオンの攻撃を受けて重合してゆくのでこの呼び方がつけられた(後述)。

3.3.1 開始反応 Zn や Al の有機金属化合物はアセトアルデヒドや他のアルデヒドを重合させて結晶性ポリマーとする。金属アルキルはアルデヒドと反応して金属アルコキシドとなるので、この場合も金属アルコキシドが真の触媒種であろう^{11, 20)}。Al のアルキル化合物によるアセトアルデヒドの重合で、 AlEt_3 は結晶

性ポリマーをあたえるが(生成ポリマーの全部が結晶性ではない)、 Et_2AlCl , $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, EtAlCl_2 はほとんど非晶性ポリマーのみを生ずる⁵⁸⁾。これは、 AlEt_3 それ自身は $\text{Et}_{3-n}\text{AlCl}_n$ ($n=1, 1.5, 2$) と同様かなり強いルイス酸であるが、式 (13) の反応で酸強度のよわい $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})$ になる傾向が他のものに比べて大きく、 AlEt_3 触媒は実際は $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})$ となり配位アニオン重合となるためであろう。

金属アルキルを金属アルコキシドにかえるには、金属アルキルをアルデヒドモノマーと重合温度よりも高い温度で短時間反応させたり、あるいは他の試薬たとえばヒドロペルオキシド²²⁾などを添加する方法がとられることもある。

さて AlEt_3 とアセトアルデヒドとの反応には、

の 3 段の反応が考えられる。著者らは、ふつうの重合温度では一段目の反応 (16) のみがおこり、 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})$ が主として触媒種になっていることを次の事実よりあきらかにした。すなわち

(i) AlEt_3 -アセトアルデヒド反応物を加水分解すると sec-BuOH が生ずる。

(ii) 別に調製した $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})$ でアセトアルデヒドを重合させたのち、重合反応混合物を BuOH-HCl で分解させると、Al 1 原子につきほぼ 2 mol のエタンが発生する。つまり Et 基は二つ Al に結合したまま残っている。

(iii) $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^n)$ でアセトアルデヒドを重合させ、のち酸で加水分解しても、 $n\text{-BuOH}$ が検出されるのみで sec-BuOH は検出されない(ガスクロマトグラフ分析)。ここで $n\text{-BuOH}$ は触媒に残っている $n\text{-BuOAl}<$ とポリマーの $n\text{-BuOCH}(\text{CH}_3)\text{-}$ 末端からくる。

以上のことから、 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})$ による重合開始はエチル基によってではなく、 sec-BuO 基によっておこることもわかる。

3.3.2 アルミニウム化合物触媒へのアセトアルデヒドの吸着 著者ら⁷³⁾はアルミニウムアルコキシドやアルミナにアセトアルデヒドが配位吸着することから、あきらかにした(図 8)。モノマーの配位吸着は丁度アルミニウムアルコキシドによるカルボニル化合物の Meerwein-Ponndorf 還元遷移状態として想像されている Meerwein Complex^{123, 124)} に相当する。モノマーの配位はカルボニル基の極活性化と配位モノマーのメチル基と Al につく OR

図 8 $\text{Al}(\text{OPr}^t)_3$, $\text{Al}(\text{OPr}^t)_3$ の部分加水分解物およびアルミナに吸着したアセトアルデヒドの IR スペクトル

基との立体障害にもとづく立体規則の二つの作用を果す。立体規制の機作は後で論ずる。

3・3・3 成長反応と連鎖移動 アルミニウムアルコキシドによるアルデヒドの重合は、同じ試薬の組みあわせで行なう合成反応、Meerwein-Ponndorf 還元、Oppenauer の酸化および Tishchenko 反応と密接に関連している。図 9 にこれらの関係をしめす。

図 9 アルミニウムアルコキシド触媒による重合と関連反応

(19) の Complex は Meerwein Complex で、前述の諸反応および重合において共通して重要な役割を演じている。この(19)でアルコキシル基から配位しているカルボニル化合物(アルデヒドモノマー)に水素アニオンが移動すると Meerwein-Ponndorf 還元となりその逆反応が Oppenauer 酸化となる。(19)で水素アニオンのかわりにアルコラートアニオンが移動すれば、あらたに金属アルコキシド(21)が生じ、ついで、そこにまたアルデヒドモノマーが配位すると第2の Meerwein Complex (22)が生ずる。この第2の Complex 中で水素アニオンの移動がおこれば Tishchenko 反応でエステル(23)と金属アルコキシドとなる。第2の Complex (22)で水素アニオンのかわりにアルコキシドアニオンの移動がおこるとより高次の金属アルコキシド(24)となる。このようにモノマーの配位による Meerwein Complex の生成とその Complex 内でのアルコラートアニオンの移動が交互にくりかえしてゆくのが重合成長である。成長をつづけるポリマー-金属アルコキシドの Meerwein Complex(25)中でごくまれに水素アニオンの移動がおこるといわれる連鎖移動となり、ここにエステル末端をもつポリマーと、新しい重合開始点の金属アルコキシドが生ずる。エステル末端をもつポリマーが生成することは、Vogl ら²⁰⁾によってみとめられている。図9のスキームで Meerwein-Ponndorf 還元の反応温度がもっとも高く、Tishchenko 反応がこれにつぎ、重合反応の温度は最も低い。それ故、水素アニオンの移動がアルコラートアニオンのそれにくらべて活性化エネ

ルギーが大きいと考えられる。

3・3・4 アルミニウムアルコキシドによる立体規則性重合機構

アルミニウムトリアルキルによる重合の真の触媒種は R_3AlO 型であることはくりかえしのべた。このようなアルミニウムアルコキシド触媒による立体規則性重合における立体規制は、モノマーが Al に配位した Meerwein Complex において Al についた OR 基と配位したモノマーのメチル基との間の立体障害によることは、Meerwein-Ponndorf 還元における立体特異性反応の研究から想像される。すなわち Doering ら¹²⁵⁾は光学活性アルコールの Al アルコラートによるケトンの不斉還元を報告し、これが Meerwein Complex におけるアルコキシル基の立体障害によるケトンの立体選択配位によるのであろうと考えている(図10)。

図 10 光学活アルコールの Al アルコキシドによるケトンの不斉還元 (125)。(I) の配位の方が立体障害がすくなく有利となり不斉還元がおこる。

また、Jackman ら¹²⁶⁾はアルキルシクロヘキサノンの $Al(OPr^i)_3$ による還元で生ずるエピマーアルコールの2つの異性体(シスエピマーとトランスエピマー)のうち、シスエピマーが一般により多く生成し、かつシスエピマー生成の選択率はシクロヘキサノンのアルキル基が bulky なほど大きくなること、さらにメントンを種々のアルミニウムアルコキシドで還元するとき、アルコキシ基が bulky である程シスエピマー生成の選択率が高くなることをのべている。このときにもまた、Meerwein Complex 中におけるアルコキシル基とアルキルシクロヘキサノンのアルキル基との立体障害によって合理的に説明されている(図11)。Meerwein-Ponndorf 還元と重合との遷移状態の類似性から考えて、重合における立体規制も同様な立体障害による可能性が充分考えられるわけである。

図 11 Al アルコキシドによるアルキルシクロヘキサノンの還元 (126)

(I) の配位が立体障害が少なく有利となり、シスエピマーの生成が多くなる。

Al につく OR の立体障害による立体規制は $Al(OR)_3$, $Al(OR)_2$ の部分加水分解物およびアルミナの三つの触媒の立体特異性をくらべることも容易に想像される。 $Al(OR)_3$ の部分加水分解では

の反応がおこり、その生成物の性質、とくに Al 周辺の OR の濃度は $Al(OR)_3$ とアルミナとの中間的なものと思われる。これ

ら3者の触媒系の立体特異性の順は、

となる。アセトアルデヒドの配位吸着はこの3者に対して共通しておこる⁷⁹⁾。立体特異性の順は Al 周辺の OR の濃度の順と一致し、OR による立体規制が合理的に考えられる。

以上の推察は Et_2AlOR 型触媒によるアセトアルデヒドの重合で R の bulkiness と生成ポリマーの立体規制性との関係によって支持される⁷⁹⁾。著者らは AlEt_3 と種々のアルコールをモル比 1:1 で反応させて Et_2AlOR をつくり、それによるアセトアルデヒドの重合を行なった。

表 5 Et_2AlOR 型触媒によるアセトアルデヒドの重合^{a)} (79)

Et_2AlOR の R	ポリマー収率 (%)	メタノール不溶部 (%) ^{b)}
CH_3CH_2-	36	14
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$	59	22
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$	45	22
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$	44	34
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	35	29
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	75	73
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	62	79
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \end{array} -$	29	45
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	14	86

a) アセトアルデヒド 0.25 モル, Et_2AlOR 0.0025 モル, ヘキサン 20 ml, 重合 -78°C, 44 時間

重合結果を表5に示す。ポリマーの立体規則性の尺度として全生成ポリマー中のメタノール不溶部の百分率をとった^{※2)}。生成ポリマーの立体規則性は触媒 Et_2AlOR の R の種類によってかわること、およびそれは R の bulkiness, ことに α 位の分枝度の大きい程高くなることがわかる。

Et_2AlOR の立体特異性は R の種類のみならず、触媒の会合度によってもかわる。表5の結果はすべて Et_2AlOR が2分子会合している条件で得られたもので、会合度の同一な場合について比較されている。しかし会合度のことなると思われる条件下につくったものは R が同じでも、立体特異性がかわってくる。さらに、 AlEt_3 触媒によるアセトアルデヒドの重合では、真の触媒種は、 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})$ であることをのべた。しかし AlEt_3 を触媒にする場合と、別に合成して蒸留精製した $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})$ を直接触媒にする場合とは、生成ポリマーの立体規制性は同じではなく、 AlEt_3 触媒の方が立体特異性は低くなる。著者らはこの原因として触媒種の会合度がことなっているためであろうと考えている⁸⁰⁾。 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})$ は、ふつう2分子会合している。ところが、アセトアルデヒドの大過剰の存在下に AlEt_3 と反応させると、生成する $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})$ にはアセトアルデヒドが配位してその2量化を妨げるため、2 量化速度がおそくなる。その結果主として $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})$ の非会合種によって重合がおこり立体規則性の小さいポリマーが生成することになる。アルデヒドモノマーの一部を、 AlEt_3 と 1:1 の割合いで反応熟成させ、のち残りの大部分のモノマーを加えて重合させてやると、生成ポリマーの立体規則性はよくなり、 $[\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})]_2$ を直接触媒にする場合に近くなる。アセトアルデヒドと AlEt_3 との反応物、すなわち $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OBu}^{\text{sec}})$ をアセトアルデヒドのほとんど存在しない条件で熟成することによってその会合がおこったためであろう。

※2 メタノール不溶部の生成割合による立体規則性の順は、またメタノール不溶部の結晶性の大きい順とも一致する。

2 分子会合を考慮すると、 Et_2AlOR 型触媒の R による立体規制のちがいが更に好都合に説明される。すなわち $[\text{Et}_2\text{AlOR}]_2$ の一つの OR による重合開始がおこっても、なお他の一つの $[\text{OR}]$ が Al の周辺に存在し、これが立体規制を行なうため OR の影響があらわれてくることになる。

ところが、会合を考えなければ OR による開始とそれにひきつづいた成長がおこると、

となって OR は Al から遠いポリマー末端に移ってその影響は考えられなくなる。

AlEt_3 触媒によるアセトアルデヒド重合の立体規制性の再現性が極めて悪いことはしばしば経験することである。会合種と非会合種の割合いや、平均会合度に再現性のないことが大きな原因の一つであろう。

田中ら¹²⁷⁾は $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ が2種のアルデヒドの共重合で AlEt_3 とは、ちがった挙動を示すことをみとめた。ポリマーの末端に、 NPh_2 基が入っていることを UV スペクトルでしらべ、 $>\text{Al}-\text{NPh}_2$ で重合開始が行なわれることを示した。このとき、 $\text{Et}_2\text{Al}-\text{NPh}_2$ の会合種を考えなければ、 $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ による重合は開始段階を除けば AlEt_3 による重合と区別がつかない。 $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ と AlEt_3 との触媒作用のちがいを説明するために、田中らも $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ の2分子またはそれ以上の会合を考えている。

Et_2AlOR や $\text{Al}(\text{OR})_3$ などのアセトアルデヒドの立体規制性重合の触媒は会合はしていても重合系に均一に溶解している。したがって、アルデヒドの立体特異性重合に不均一系触媒表面は必ずしも必要ではない。

3.3.5 光学活性アルデヒドの重合 アルデヒド重合の立体化学に関連して、光学活性アルデヒドの重合は、興味ある問題である。Abe と Goodman⁹⁶⁾ は R (+) シトロネラルや R (+) 6-メトキシ-4-メチルヘキサナル等の光学活性アルデヒドを種々の型の触媒で重合させ、生成ポリマーの旋光度が低分子のモデル化合物よりも著しく大きいことをみとめている。高分子になったために旋光度が増大する傾向は、側鎖の不斉炭素とポリマー主鎖炭素との距離が近い程顕著である。ポリマーの比旋光度は重合度や結晶性に無関係であり、また旋光分散とその温度依存性が低分子モデル化合物と本質的に同じである。これらのことから高分子になったための旋光度の増大はポリペプチドでみられるような α -ヘリックス形成のためではなく、側鎖の不斉炭素の周辺の conformational rigidity であろうと考えられている。

アルデヒド類の重合方法、触媒および機構について多くの研究が行なわれてきた。またポリアルデヒドの物性や機械的性質も種々報告されている^{58,66,69,128-130)}。しかしこれらのポリマーが実用

化されていないのは安定性が不十分なためである。安定性の改善のため、末端 OH のエステル化^{131,132} やエーテル化¹³³、安定剤の添加^{56,132,134} あるいは触媒残留物の除去^{101,102,135} などのポリマーの後処理のほか、2 種アルデヒドの共重合やプロピレン¹³⁶ やプロピレンオキシド^{137,138} との 2 段ブロック共重合などいろいろの工夫がなされている。しかし実用化にはまだ不十分でない。工業的な立場からみて、ポリマーの安定化が今後の大きな課題といえるであろう。

アルデヒドの重合については、他に成書¹³⁹ や解説、総説^{140~146} がある。あわせて参照していただければ幸いである。

一文 献—

- 1) J. Liebig, *Ann.* 1, 194, 209 (1832).
- 2) A. Butlerov, *Ann.* 111, 245 (1859).
- 3) H. Staudinger, "Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen", Springer-Verlag Berlin (1960, New ed.), p. 224~287.
- 4) P. W. Bridgman, J. B. Conant, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 15, 680 (1929).
- 5) H. Solow, *Fortune*, 1959, Aug., 116.
- 6) M. S. Travers, *Trans. Faraday Soc.* 32, 246 (1936).
- 7) M. Letort, *Compt. rend.* 202, 767 (1936).
- 8) 古川, 三枝, 鶴田, 藤井, 川崎, 多々納, *工化* 62, 1925 (1959).
- 9) 古川, 鶴田, 三枝, 藤井, 多々納, *J. Polymer Sci.* 36, 546 (1959).
- 10) 古川, 三枝, 鶴田, 藤井, 川崎, 多々納, *Makromol. Chem.* 33, 32 (1959).
- 11) 古川, 三枝, 藤井, 川崎, 今井, 藤井, *Makromol. Chem.* 37, 149 (1960).
- 12) 古川, 三枝, 藤井, *Makromol. Chem.* 44/46, 398 (1960).
- 13) G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, P. Chini, I. W. Bassi, *Atti. Accad. Nazl. Lincei, Rend., Class. Sci., Fis., Mat. Nat.* (8), 28, 8 (1962).
- 14) G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, I. W. Bassi, *Makromol. Chem.* 37, 156 (1960).
- 15) O. Vogl, *J. Polymer Sci.* 46, 261 (1960).
- 16) 井本, 松原, *J. Polymer Sci.* 56, S 4 (1962).
- 17) 井本, 松原, *J. Polymer Sci. A* 2, 4573 (1964).
- 18) 紙尾, 児島, 大門, *工化* 66, 246 (1963).
- 19) 石田, *J. Polymer Sci.* 62, 1 (1962).
- 20) 石田, *高分子化学* 18, 187 (1961).
- 21) 滝田, 野呂, *高分子化学* 20, 23 (1963).
- 22) 滝田, 野呂, *高分子化学* 21, 109 (1964).
- 23) O. Vogl, W. M. D. Bryant, *J. Polymer Sci. A* 2, 4633 (1964).
- 24) 古川, 三枝, 国際高分子シンポジウム, 1962 (モントリオール); *Pure and Applied Chem.* 4, 387 (1962).
- 25) 古川, 三枝, 森, 特公昭 38-13542.
- 26) J. N. Koral, *Makromol. Chem.* 63, 217 (1963).
- 27) H. Ohse, H. Chardron, F. Korte, *Makromol. Chem.* 76, 147 (1964).
- 28) 三枝, 有機合成協会誌 19, 254 (1961).
- 29) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *J. Polymer Sci.* 51, 505 (1961).
- 30) F. D. Chattaway, E. G. Kellet, *J. Chem. Soc.* 1928, 2709.
- 31) A. Novak, E. Whalley, *Can. J. Chem.* 36, 116 (1958).
- 32) J. C. Bevington, *Quart. Revs.* 6, 141 (1952).
- 33) C. G. Overberger, S. Ishida, *J. Polymer Sci.* 62, S 1 (1962).
- 34) C. Aso, Y. Aito, *Makromol. Chem.* 58, 195 (1962).
- 35) J. B. Conant, C. O. Tonberg, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 1659 (1930).
- 36) J. B. Conant, W. R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 628 (1932).
- 37) V. M. Zhulin, M. G. Gonikberg, *Vysokomol. Soed.* 3, 267, 268 (1961).
- 38) M. G. Gonikberg, V. M. Zhulin, *Trudy po Khim. i Khim. Tekhol.* 4, 69 (1961); *Chem. Abst.* 55, 279, 56 (1961).
- 39) A. Novak, E. Whalley, *Can. J. Chem.* 37, 1710, 1718 (1959).
- 39 a) M. Letort, X. Duval, *Compt. rend.* 216, 58 (1943).
- 40) M. Letort, X. Duval, *Compt. rend.* 216, 608 (1943).
- 41) M. Letort, X. Duval, Y. Rollin, *Compt. rend.* 224, 50 (1947).
- 42) M. Letort, J. Petry, *Compt. rend.* 231, 519 (1950).
- 43) M. Letort, J. Petry, *J. Chim. Phys.* 48, 594 (1951).
- 44) M. Letort, A. J. Richard, *Compt. rend.* 240, 86 (1955).
- 45) M. Letort, P. Mathis, *Compt. rend.* 241, 651 (1955).
- 46) M. Letort, P. Mathis, *Compt. rend.* 241, 1765 (1955).
- 47) M. Letort, P. Mathis, *Compt. rend.* 242, 371 (1956).
- 48) M. Letort, A. Richard, *J. Chim. Phys.* 57, 752 (1960).
- 49) H. A. Rigby, C. J. Danby, C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* 1948, 234.
- 50) J. G. Bevington, R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 196, 363 (1949).
- 51) C. Chachaty, *Compt. rend.* 251, 385 (1960); *Brit. P.* 901,200 (1962).
- 52) V. A. Kargin, N. A. Bakh, *Vysokomol. Soed.* 3, 925 (1961).
- 53) O. Vogl, *J. Polymer Sci. A* 2, 4591 (1964).
- 54) A. Novak, E. Whalley, *Can. J. Chem.* 37, 1710 (1959).
- 55) M. Letort, P. Mathis, *Compt. rend.* 249, 274 (1959).
- 56) D. L. Funck, O. F. Vogl, *U. S. P.* 3,001,966 (1961).
- 57) G. Natta, P. Chini, G. Mazzanti, A. Brizi, *Ital. P.* 620,872 (1961); *Austrian P. Appl.* 220367 (1962).
- 58) 太田, 三枝, 古川, *工化* 67, 608 (1964).
- 59) K. Weissmehl, W. Schmieder, *Makromol. Chem.* 51, 39 (1962).
- 60) 宮川, 山本, *工化* 65, 94 (1962); 66, 1697 (1963).
- 61) 宮川, 夜久, 武本, *工化* 66, 1694 (1963).
- 62) 滝田, 野呂, *高分子化学* 21, 23 (1964).
- 63) 滝田, 野呂, *高分子化学* 20, 705 (1963).
- 64) S. Artmeyer, F. Broich, W. Franke, E. Heinrich, *Ger. P.* 1,150,812 (1963).
- 64 a) Consortium für Elektrochem. Ind., 特公昭 36-9595; *Ger. P.* 1,106,075 (1961); *Brit. P.* 901,424 (1962).
- 65) J. N. Koral, *J. Polymer Sci.* 54, S 34 (1961).
- 66) O. Vogl, 特公昭 36-438; *Brit. P.* 870,775 (1961).
- 67) O. Vogl, *J. Polymer Sci. A* 2, 4607 (1964).
- 68) 滝田, 野呂, *高分子化学* 21, 445 (1964).
- 69) 滝田, 野呂, *高分子化学* 21, 452 (1964).
- 70) 三枝, 藤井, 藤井, 古川, *Makromol. Chem.* 55, 232 (1962).
- 71) 藤井, 安井, 三枝, 古川, 工化印刷中.
- 72) 藤井, 三枝, 古川, *Makromol. Chem.* 40, 226 (1960).
- 73) 藤井, 三枝, 古川, *工化* 65, 695 (1962).
- 74) 太田, 三枝, 古川, *工化* 66, 1484 (1963).
- 75) 谷, 青柳, 荒木, *Polymer Letters* 2, 921 (1964).
- 76) 谷, 青柳, 荒木, *Polymer Letters* 2, 933 (1964).
- 76 a) 宮川, 山本, 武本, *工化* 66, 1703 (1963).
- 77) 田中, 橋本, 工藤, 特公昭 38-10,996.
- 78) 田中, 穂積, 遠藤, 工藤, 谷口, *高分子化学* 20, 687 (1963).
- 79) 古川, 三枝, 藤井, 国際高分子シンポジウム, 1963 (パ

-), *J. Polymer Sci. Part C*, No. 4, 281 (1963).
- 80) 藤井, 津熊, 三枝, 古川, *Makromol. Chem.* in press.
- 81) モンテカチニ社, *Ital. P.* 619,752 (1961).
- 82) A. Novak, E. Whalley, *Trans. Faraday. Soc.* 55, 1490 (1959).
- 83) H. P. Frank, *Makromol. Chem.* 63, 135 (1963).
- 84) O. Vogl, *J. Polymer Sci. A* 2, 4591 (1964).
- 85) G. Natta, G. Mazzanti, P. Chini, *Ger. P.* 1,162,563 (1964).
- 86) 岩田, 和才, 三枝, 古川, *Makromol. Chem.* 77, 220 (1964).
- 87) C. G. Overberger, S. Ishida, H. Ringsdorf, *J. Polymer Sci.* 62, S 1 (1962).
- 88) K. Meyersen, R. C. Schulz, W. Kern, *Makromol. Chem.* 58, 204 (1962).
- 89) M. Goodman, A. Abe, *J. Polymer Sci.* 59, S 37 (1962).
- 90) 滝田, 野呂, 高分子化学 20, 712 (1963).
- 91) 滝田, 野呂, 高分子化学 21, 467 (1964).
- 92) W. T. Brady, H. R. O'Neal, *Polymer Letters* 2, 647 (1964).
- 93) I. C. I. Belg. P. 633,469 (1963).
- 94) W. T. Brady, H. R. O'Neal, *Polymer Letters* 1, 437 (1963).
- 95) 麻生, 相戸, *Makromol. Chem.* 58, 195 (1962).
- 96) A. Abe, M. Goodman, *J. Polymer Sci. A* 1, 2193 (1963).
- 97) Diamond Alkali, Co., Belg. P. 633,031 (1963).
- 98) W. W. Meyer, D. A. Grev, *Polymer Letters* 1, 29 (1963).
- 99) Consortium für Elektrochem. Ind., Brit. P. 876,956 (1961).
- 99a) D. R. Husted, Brit. P. 719,877 (1954).
- 100) Carboneages de Frances, France. P. 1,302,017 (1962).
- 101) H. F. Mark, N. Ogata, *J. Polymer Sci. A* 1, 3439 (1963).
- 102) 田中, 穂積, 畑田, 藤重, 高分子化学 20, 694 (1963).
- 102a) 田中, 穂積, 畑田, 遠藤, 藤重, *Polymer Letters* 2, 181 (1964).
- 103) Courtaulds Ltd., Brit. P. 902,602 (1962).
- 103a) T. Les. Cairns, E. T. Cline, P. J. Graham, U.S. P. 2,828,287 (1958).
- 104) 今井, 三枝, 古川, *Makromol. Chem.* in press.
- 105) 古川, 鶴田, 三枝, 加古川, *J. Polymer Sci.* 36, 541 (1959).
- 106) 古川, 鶴田, 三枝, 坂田, 加古川, 川崎, 原田, 工化 62, 1269 (1959).
- 107) 古川, 三枝, 鶴田, 加古川, *Makromol. Chem.* 31, 25 (1959).
- 108) 三枝, 今井, 平井, 古川, *Makromol. Chem.* 53, 203 (1962).
- 109) 三枝, 今井, 古川, *Makromol. Chem.* 65, 60 (1963).
- 110) 今井, 三枝, 古川, *Makromol. Chem.* 81, 119 (1965).
- 111) 三枝, 今井, 古川, *Makromol. Chem.* 64, 224 (1963).
- 112) 三枝, 今井, 古川, *Makromol. Chem.* in press.
- 113) 三枝, 今井, 上島, 藤井, 古川, 高分子討論会, 昭和 39 年 11 月 (東京); *Makromol. Chem.* 投稿中.
- 114) 今井, 三枝, 古川, 日化第 18 年会発表, 昭和 40 年 4 月 (大阪).
- 115) Ullmans Encyclopädie der Technischen Chemie, 第 3 版, 8 巻, p. 249, Urban & Schwarzenberg, München 1957.
- 116) R. E. Kirk, D. F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 7, p. 246, Interscience Publishers, (1957).
- 117) 岡村, 林, 森, 高分子学会第 10 年次大会, 昭和 36 年 5 月 (東京).
- 118) 森本, 川面, 吉江, 日化 82, 1464 (1961).
- 119) J. N. Koral, E. M. Smolin, *J. Polymer Sci. A* 1, 2831 (1963).
- 120) 岩田, 三枝, 古川, 高分子年次大会発表予定, 1965 年 5 月); *Makromol. Chem.* 投稿中.
- 121) J. Brandrup, M. Goodman, *Polymer Letters* 2, 123 (1964).
- 122) 松田, 中原, 田中, 橋本, 工藤, 特公昭 38-10,996.
- 123) H. Meerwein, B. V. Bock, Br. Kirshnick, W. Lenz, A. Mizze, *J. prakt. Chem.* 147, 211 (1937).
- 124) R. B. Woodward, N. L. Wendler, F. J. Brutschy, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1425 (1945).
- 125) W. E. Doering, R. W. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 631 (1950).
- 126) L. M. Jackman, A. K. Macbeth, J. A. Mills, *J. Chem. Soc.* 1949, 2641.
- 127) 田中, 穂積, 畑田, 藤重, 高分子 20, 694 (1963).
- 128) O. Vogl, *J. Polymer Sci. A* 2, 4621 (1964).
- 129) F. A. Bovey, R. C. Wands, *J. Polymer Sci.* 14, 113 (1954).
- 130) M. S. Muthana, H. Mark, *J. Polymer Sci.* 4, 91 (1949).
- 131) O. Vogl, *Chem. & Ind.* 1961, 748.
- 132) Carboneages de France, Brit. P. 942,974 (1963).
- 133) Shell International Research Maatschappij N. V. Belg. P. 624,171 (1963).
- 134) 古川, 三枝ら, 特公昭 36-19843.
- 135) H. P. Frank, *Makromol. Chem.* 63, 135 (1963).
- 136) 太田, 三枝, 古川, 工化 67, 947 (1964).
- 137) 藤井, 藤井, 三枝, 古川, *Makromol. Chem.* 63, 147 (1963).
- 138) 藤井, 藤井, 三枝, 古川, 工化 66, 147 (1963).
- 139) 古川, 三枝, "Polymerization of Aldehydes and Oxides" John Wiley & Sons, New York, 1963.
- 140) J. C. Bevington, *Quart. Revs. (London)* 6, 141 (1952).
- 141) J. C. Bevington, *Brit. Plastics* 1962, Feb. p. 75.
- 142) 古川, 三枝, 工化 65, 649 (1962).
- 143) 三枝, 化学 14, 494 (1959); 石油と石油化学 4, 55 (1960); 有機合成協会誌 19, 254 (1961); プラスチックス 13, No. 6, 21 (1962).
- 144) 三枝, 高分子の合成 (化学増刊 7), 化学同人 (1961) p. 139.
- 145) 三枝, 新しい高分子合成化学 (化学増刊 13), (1964) p. 143.
- 146) 松井, 化学工場 5, 65 (1961).