ジアルキル亜鉛-アルコール系によるプロピレンオキシドの 重合におけるアルコールの構造と不斉選択性†

(昭和40年1月18日受理)

鶴田 禎二*・井上 祥平*・横田 昌久**・吉田 憲正**

プロピレンオキシドの不斉選択重合の触媒として、ジエチル亜鉛とさまざまな光学活性アルコールとからなる系について検討した。一般に、固くて曲りにくい構造をもったアルコールが不斉選択に有効である。D-(+)-1-メトキシプロパノール-2 および低分子量ポリ-D-プロピレンオキシド (末端に水酸基をもつ) はいずれも L-(-)-プロピレンオキシドを選択した。この結果および従来得られた結果から重合における不斉選択について「触媒規制」機構を提案した。

1 緒 言

著者らはすでに、ジアルキル亜鉛-光学活性アルコール系がプロピレンオキシドの不斉選択重合をひきおこすことを報告して来た¹⁻⁴⁾。同様の系はエピクロロヒドリン⁵⁾およびスチレンオキシド⁶⁾の不斉選択重合に対しても有効である。ジエチル亜鉛-メタノール系による D- および L-プロピレンオキシドの共重合の結果から、著者らはこの重合における立体規則性 (アイソタクチック) ポリマーの生成についてつぎのような機構を提出した⁷⁾。

すなわち、重合における立体規制の要因は生長ポリマー鎖端の不斉ではなく、触媒そのものに存在する本質的な不斉性に基づくということである。不斉触媒によるプロピレンオキシドと環状酸無水物との共重合においても同様の立体規制の機構を考えるのが妥当のようである⁸⁾。本報では、ジエチル亜鉛とさまざまな光学活性アルコールとからなる触媒系によるプロピレンオキシドの重合について述べる。すなわち、触媒成分のアルコールの構造と、系の不斉選択性との関係について検討を加え、著者らの提案した「触媒規制」型の立体規制の機構との関連での考察を行ないたい。

2 実 験

モノマーおよび溶剤の精製は前報⁴⁾ 記載のとおりである。

市販ボルネオールをベンゼン中塩化亜鉛で処理してイソボルネオールを除去し、ヘキサンから再結晶した⁹⁾。

$[\alpha]_D^{20} + 37^\circ$ ($c=2.07$ エタノール)。

† 本報を「不斉触媒による光学活性ポリマーの合成 (第3報)」とする。前報は文献⁷⁾。

* Teiji TSURUTA, Shohei INOUE 東京大学工学部合成化学科教室：東京都文京区本富士町。

** Yoshihisa YOKOTA, Norimasa YOSHIDA 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田。

- 1) S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* 53, 215 (1962).
- 2) T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* 55, 230 (1962).
- 3) T. Tsuruta, S. Inoue, M. Ishimori, N. Yoshida, *J. Polymer Sci. C* 4, 267 (1964).
- 4) 鶴田, 井上, 吉田, 工化 67, 1439 (1964); *Makromol. Chem.* 79, 34 (1964).
- 5) 石森, 鶴田, 日化 16 年会 (1963 年 3 月, 東京)。
- 6) 石森, 鶴田, 高分子 12 年会 (1963 年 5 月, 東京)。
- 7) 井上, 吉田, 横田, 鶴田, 工化 68, 220 (1965)。
- 8) K. Matsuura, T. Tsuruta, Y. Terada, S. Inoue, *Makromol. Chem.* 81, 258 (1965)。
- 9) A. McKenzie, H. Wren, *J. Chem. Soc.* 91, 1225 (1907)。

(-)-イソボルネオールは (+)-カンファーをエーテル中水素化リチウムアルミニウムで、還元してつくった¹⁰⁾。収率 96%, $[\alpha]_D^{20} -27.8^\circ$ ($c=1.15$, エタノール); 文献¹⁰⁾, $[\alpha]_D^{20} -26.0^\circ$, $c=10$, エタノール)。

市販最純品の (-)-メントールは、そのまま使用した。 $[\alpha]_D^{20} -50^\circ$ ($c=10$, エタノール)。

(+)-ネオメントール¹¹⁾: (-)-メントールを重クロム酸カリウムで酸化し (-)-メントンをつくった¹²⁾。この (-)-メントンをアルミニウムイソプロポキシドで還元して $[\alpha]_D^{20} +3.05^\circ$ のメントール混合物を 88.3% の収率で得た。このものは 75% の (+)-ネオメントールを含んでいることになる。このメントール混合物をピリジン中 *p*-ニトロ安息香酸クロリドで処理し (-)-メントールを除去し, bp $67^\circ\text{C}/3\text{ mmHg}$, $[\alpha]_D^{20} +20.8^\circ$ ($c=2.06$, エタノール) のネオメントールを 47.5% (メントール混合物に対し) の収率で得た。文献¹¹⁾, $[\alpha]_D^{20} +17.80^\circ$ (1 dm., 無溶媒)。

(+)-イソピノカンフェオールは, (-)- α -ピネン ($[\alpha]_D^{20} -38.3^\circ$) のハイドロボレーション, 生成物の過酸化水素による酸化によって合成した¹³⁾, $[\alpha]_D^{20} +31^\circ$ ($c=1.29$, エタノール)。文献¹³⁾, $[\alpha]_D^{20} -32.8^\circ$ ($c=10$, ベンゼン): (+)- α -ピネンから。

(+)-2-ブタノールは *dl*-2-ブタノールの酸性フタル酸塩をブルシンを用いて, 光学分割して得た。 $[\alpha]_D^{20} +12.2^\circ$ (光学純度 90.3%)。

(+)-3-オクタノールは Spearmint 油の初留分から得た。

$[\alpha]_D^{20} +7.83^\circ$ (光学純度 98%)。

(-)-活性アミルアルコール: 市販品を精留した。 $[\alpha]_D^{20} -5.0^\circ$ (光学純度 84%)。

(+)-シトロネロールは, シトロネラルの水素還元で得た。 $[\alpha]_D^{20} +4.2^\circ$ 。

D-(-)-1-メトキシプロパノール-2: D-(-)-プロピレンブROMヒドリン※1 を Levene¹⁴⁾ の方法で合成した。あらたにつくったナトリウムメトキシド (0.264 mol) のメタノール溶液 (100 ml) を 36.8 g (0.264 mol) の D-(-)-プロピレンブROMヒドリ

10) D. S. Noyce, D. B. Denny, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5743 (1950)。

11) W. J. Grubb, J. Read, *J. Soc. Chem. Ind.* 53, 52 T (1934)。

12) L. T. Sandborn, "Organic Syntheses" Coll. Vol. I, 340。

13) G. Zweifel, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 393 (1964)。

14) P. A. Levene, A. Walti, *J. Biol. Chem.* 68, 415 (1926)。
※1 プロピレンオキシドおよびその関連化合物の絶対配置については, 文献 7) の脚注参照。

ンに滴下する。ただちに白色の沈殿が分離してくる。滴下を終ったのち反応混合物を数時間還流させ、口過して沈殿を除きこれをメタノールで洗う。口液と洗液とを合し蒸留にかける。メタノールを留去したのち、さらに蒸留を続けると、15 g (63%) の D-(+)-1-メトキシプロパノール-2 が得られた。bp 119~120°C (文献¹⁵⁾, dl-化合物: bp 119~120°C)。赤外吸収スペクトルは dl-化合物のそれと一致した。 $[\alpha]_D^{20} -3.3^\circ$ (無溶媒); $[\alpha]_D^{20} -20.1^\circ$ ($c=10$, クロロホルム); $[\alpha]_D^{20} -21.1^\circ$ ($c=10$, ベンゼン); $[\alpha]_D^{25} -4.1^\circ$ ($c=9.5$, エタノール)。

D-(+)-2-メトキシプロパノール-1: D-乳酸メチルは D-乳酸とメタノールとからつくった^{16,17)}。 $\alpha_D^{20} +5.4^\circ$ (1 dm.)。D-乳酸メチルをヨウ化メチルおよび酸化銀と反応させて 69% の収率で D- α -メトキシプロピオン酸メチルを得た^{16,18)}。 $\alpha_D^{25} +41.4^\circ$ (1 dm.)。 (文献¹⁶⁾, L-乳酸メチルから: $\alpha_D^{20} -53.7^\circ$)。過剰の水素化リチウムアルミニウムのエーテルけん濁液に 50 g (0.425 mol) の D- α -メトキシプロピオン酸メチルを滴下するとはげしい反応がおこる。滴下を終ったのち反応混合物を数時間還流させる。

混合物に希塩酸を加えたのち大量のエーテルで抽出する。このものを蒸留にかけると 10 g (26%) の D-(+)-メトキシプロパノール-1 が得られた。bp 129~130°C (文献¹⁵⁾, dl-化合物: bp 130~131°C)。赤外吸収スペクトルは dl-化合物のそれと一致した。 $[\alpha]_D^{25} -9.3^\circ$ (無溶媒); $[\alpha]_D^{24} -21.1^\circ$ ($c=1.66$, クロロホルム), $[\alpha]_D^{24} -27.7^\circ$ ($c=1.73$, ベンゼン); $[\alpha]_D^{22} -8.6^\circ$ ($c=4.44$, エタノール)。

末端に水酸基をもつ低重合度のポリ-D-プロピレンオキシド: D-(+)-プロピレンオキシド 5 g (0.0862 mol; $[\alpha]_D^{17} +13.62^\circ$) と、市販ナトリウムメトキシド 1 g (プロピレンオキシドに対し 21.5 mol %) との混合物を窒素下封管中 40°C に保つ。10 日ののち反応混合物 (粘くなっている) をベンゼンにとかし希塩酸で洗って、ナトリウム塩を除去する。ベンゼン溶液からの凍結乾燥をくり返して 0.78 g (15.7%) の液状ポリマーを得た。 η_{sp}/c , 0.0354 ($c=0.566$, ベンゼン, 25°C)。数平均分子量 459 (ベンゼン中, 氷点降下法)。これは数平均重合度 8 に相当する。 $[\alpha]_D^{17.5} -41.5^\circ$ ($c=0.565$, ベンゼン); $[\alpha]_D^{17.5} -1.9^\circ$ ($c=0.515$, クロロホルム); $[\alpha]_{300}^{25} -8.3^\circ$ ($c=0.480$, クロロホルム)。この液状ポリマーの赤外吸収スペクトルは、水酸基にもとづく強い吸収がみとめられるほかは高重合体のそれとほとんど一致した。上述のメトキシプロパノールおよびポリプロピレンオキシドの旋光度の値を表 1 にまとめている。

低分子量 ($\overline{DP}_n=8$) のポリマーが高重合体^{2,7,19)}とは異なり、クロロホルム中でも負の旋光度を示すのは興味深い。メトキシプロパノールが非プロトン性溶媒中で大きい旋光度を示すのは、不斉中心のまわりで分子内水素結合が生成するためと考えられる。

重合法の一般は前報⁴⁾に記載したとおりである。通常、モノマ

表 1 メトキシプロパノールおよびポリマーの旋光度^{a)} $[\alpha]_D$ ($^\circ$)

化 合 物	ベンゼン	クロロホルム	エタノール	無溶媒	その他
D-1-メトキシプロパノール-2	-21.1	-20.1	-4.1	-3.3	
D-2-メトキシプロパノール-1	-27.7	-21.1	-8.6	-9.3	
ポリ(D-プロピレンオキシド) ^{b)} (高重合度)	-33	+24	—	—	+14.0° (アセトン) ^{d)} -6.0° (ヘキサン) ^{e)} (ベンゼン)
ポリ(D-プロピレンオキシド) ^{c)} ($\overline{DP}_n=8$)	-41.5	-1.9	n. d	—	

a) 測定条件の詳細は実験の部に記してある。

b) モノマー: $[\alpha]_D^{25} +14.5^\circ$ (無溶媒); 触媒, $\text{ZnEt}_2\text{-CH}_3\text{OH}$; 文献⁷⁾

c) モノマー: $[\alpha]_D^{20} +13.6^\circ$ (無溶媒); 触媒, NaOCH_3

d) $c=1.5$, 23°C e) 1/1 混合物, $c=1.49$, 21°C

一、溶媒、ジエチル亜鉛およびアルコールの混合物を窒素下封管中で一定温度 (30°C, または 80°C) に保った。第二アルコールを触媒成分として用いた場合には、ジエチル亜鉛、アルコールおよび溶媒の混合物を 80°C に一夜保ったのち、反応混合物を室温にもどしてからモノマーを加え、重合は 30°C で行なった場合もある。

3 結果および考察

すでに著者らが報告したように¹⁻⁴⁾, ジエチル亜鉛-(+)-ボルネオール系, ジエチル亜鉛-(+)-メントール系はプロピレンオキシドの不斉選択重合の触媒として有効である。一方, アルミニウム(-)-プロピレングリコレート-塩化亜鉛系では不斉選択は起こらなかったと報告されている²⁰⁾。不斉選択の要因としては、触媒成分の金属の性質とともに有機残基の構造もまた重要であると考えられる。

表 2 には ジエチル亜鉛-光学活性アルコール系による プロピレンオキシドの重合の結果を示した。

表 2 $\text{ZnEt}_2\text{-R*OH}$ による DL-プロピレンオキシドの重合^{a)}

ア ル コ ー ル	重合率 (%)	結晶部分 (%)	回収モノマー $[\alpha]_D^{25}$ ^{c)}	結晶性ポリマー $[\alpha]_D^{25}$ ^{c) d)} の
(+) ボルネオール	11.6	28.4	-0.98	+3.5
(-) イソボルネオール	13.7	31.0	+0.24	-4.9
(-) メントール	18.9	10.1	-0.05	+4.0
(+) ネオメントール	23.8	7.7	+0.005 ^{e)}	0
(+) イソビノカンフェオール	17.7	12.8	0	0
(+) 2-ブタノール	20	15	0	0
(+) 3-オクタノール	16.7	21.4	0	0
(-) 活性アミルアルコール	14	n. d	0	0
(+) シトロネロール	12.6	n. d	0	0

a) 触媒 5 mol %, 溶媒: ベンゼン, モノマーと等容, 80°C

b) 0°C アセトン不溶部 c) 誤差 $\pm 0.01^\circ$

d) クロロホルム中 e) 誤差 $\pm 0.005^\circ$

表からわかるように、一般的にいって固くて曲りにくい構造をもったアルコールが不斉選択に有効のようである。けれどもアルコールの絶対配置と選択される対掌体の絶対配置との間には簡単な関係はみられない (図 1 参照)。

(-)-メントールの水酸基のついている炭素の絶対配置は R で、(+)-ボルネオールの場合 (S) とは反対であるにもかかわらず、いずれの場合にも同じ R-(+)-プロピレンオキシド²⁾が選択的に消費される。もし水酸基のついている炭素原子の絶対配置のみが不斉選択の方向に寄与しているものならば、選択の方向は上述

20) N-S. Chu, C. C. Price, *J. Polymer Sci. A* 2, 1105(1963).

※2 文献 7) の脚注参照。

15) W. Reeve, A. Sodley, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1251 (1950).

16) W. A. Cowdry, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 1937, 1228.

17) A. Rinderknecht, C. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 2605 (1948).

18) T. Purdie, J. C. Irvine, *J. Chem. Soc.* 75, 483 (1899).

19) C. C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4787 (1956).

図1 テルペンアルコールの構造

表3 R*ONa とプロピレンオキシドとの反応^{a)}

アルコール	プロピレンオキシド (ml)	プロピレンオキシド/RONa (モル比)	回収プロピレンオキシド (ml)	$[\alpha]_D^{25}$ b)
(+) ボルネオール	20	2.86	~1	-0.20
(+) ボルネオール	20	28.6	~1.5	-0.02
(-) メントール	25	2.86	~1	+0.32
(+) 3-オクタノール	10	2.86	~1	0

a) キシレン中 100°C 窒素下 b) 誤差 $\pm 0.01^\circ$

の両者で反対になるはずである。

上に述べた事実と関連して、プロピレンオキシドと光学活性アルコールのナトリウムアルコラートとの反応は興味深い。結果を表3に示す。

ナトリウムアルコラートによっては低分子量のポリマーしか生成せず、反応は非立体特異的である。しかし、アルコラートとその倍量程度のプロピレンオキシドとの反応では、反応途中で回収したモノマーはあきらかに光学活性を示し、少なくとも反応の最初の段階では不斉選択がおこなっていることを示す。しかも、ナトリウム(-)-メンチラートによる選択の方向はナトリウム(+)-ボルニラートの場合とは反対であって、表1に示した亜鉛系のときとまったく異なっている。ナトリウムアルコラートの場合の結果は、図2に示したように攻撃化学種の立体構造による規制型のモデルによって説明できる。

図2 R*ONa とプロピレンオキシドとの反応

すなわち、たとえば (+)-ボルネオールの場合 (左) には、アルコラートの酸素-ナトリウム結合はもっとも立体障害の少ない方向を向いており、プロピレンオキシドの分子は環のもっとも障害の少ない側から近付く。このとき橋頭のメチル基とプロピレンオキシドのメチル基との間の立体障害を考えると、R-(+)-体がS-(-)体よりも近付きやすいことになり、R-(+)-体が選択されるという実験事実と一致する。ナトリウム(-)-メンチラート

による S-(-)体の選択も同様の考え方で説明できる。

プロピレンオキシドと触媒量程度のナトリウムアルコラートとの反応では回収モノマーの旋光度は非常に小さく、選択性は生長とともに急速に低下していくことを示している。これは有機亜鉛系触媒の場合といちじるしい対照を示す。

さて、有機亜鉛系触媒の場合にさらに興味深いのはジエチル亜鉛と D-(-)-1-メトキシプロパノール-2 (I) とからなる系の挙動である。この系を触媒 (1.75 mol %) として用い、ベンゼン中 30°C で重合を行なうと、生成ポリマー (収率 8.3%) は $[\alpha]_D^{25} + 3.4^\circ$ ($c=1.48$, ベンゼン) を示した。また結晶部 (29.5%) は $[\alpha]_D^{25} + 5.1^\circ$ ($c=1.56$, ベンゼン) を示した。一方、回収モノマーは $\alpha_D^{25} + 0.13^\circ$ (無溶媒) であった。ポリ-D-プロピレンオキシドはベンゼン中で左旋性であることがわかっている¹⁹⁾から、上述の結果は L-(-)体の選択がおこなったことを意味している。なお、ジエチル亜鉛-D-(-)-2-メトキシプロパノール-1 (II) 系は不斉選択性を示さなかった。

同様の L-選択性は、ジエチル亜鉛と低重合度のポリプロピレンオキシド (III) との系によっても示されることがわかった。

この系を触媒 (0.26 mol %) として用いベンゼン中 80°C で重合を行なうと、61% の重合率のとき、回収モノマーは $\alpha_D^{18} + 0.07^\circ$ を示した。一方、ポリマーは $[\alpha]_D^{18} - 2.0 \pm 0.7^\circ$ ($c=1.542$, ベンゼン), 結晶部 (26%) は $[\alpha]_D^{18} - 1.5 \pm 0.6^\circ$ ($c=1.699$, ベンゼン) を示した。

ポリマーの光学活性には、当然触媒成分としての III からの寄与 (末端基として) が入っている。しかし値そのものについての詳細な議論は適当でないように思われる。なぜならば、低重合度のポリプロピレンオキシドでは重合度とともにポリマーの旋光度が顕著に変るからである (表 1)。

ジエチル亜鉛-I あるいはジエチル亜鉛-III のような系は、著者らの提案してきた機構^{3,4,21)}におけるポリマーの生長末端と同様の構造をもっていると考えられる。

著者らは先に³⁾、不斉選択の要因として触媒系の不斉構造のほかに生長ポリマー末端の不斉炭素をもまた考えに入れていた。けれども、生長末端の不斉構造の立体規制への寄与は、上述の結果から考えるとほとんどないものと考えられる。すなわち、もし不斉選択において生長ポリマー末端の不斉炭素が大きい寄与を及ぼすものとする、アイソタクチックポリマーが生成する以上、ジエチル亜鉛-I およびジエチル亜鉛-III の系は D-(+)-体を選択するはずとなり実験事実と矛盾する。前報⁷⁾の結果と考えあわせる

21) 鶴田, 石森, 工化 66, 1477 (1963); Makromol. Chem. 64, 190 (1963).

と、上述の事実、ジエチル亜鉛がⅠあるいはⅢのアルコールと反応して形成した触媒系自体が L-選択性の活性点に富んでいたとして説明されるのである。

プロピレンオキシドの重合におけるアイソタクチックポリマーの生成の機構については、これまでも二、三の提案がなされてき

た^{19,20)}。本報および前報⁷⁾の結果は、ジエチル亜鉛-アルコール系の場合には立体規制は触媒自身の不斉性によるものであって生長ポリマー末端の不斉構造によるものではないという考えを強く支持するものである。この触媒系自体の不斉性についてはなお検討を加えている。

光学活性ポリ (ポリメチレン-*d*-カンフル酸アミド)[†]

(昭和 40 年 1 月 18 日 受理)

箕浦 有 二・野 田 謙*

右旋性カンフル酸とポリメチレンジアミン (ジアミンのメチレン基数: 2, 3, 5, 6, 7, 9) とから光学活性ナイロン塩およびポリアミドを合成した。ポリアミドは界面重合および熔融重合により合成した。

界面重合により得られたポリ (ヘキサメチレン-*d*-カンフル酸アミド) は負の旋光性を示し、熔融重合によって合成したポリアミドは重合度が低く、正の旋光性を示した。このポリアミドおよびナイロン塩の旋光分散は Drude の式にしたがうことを認めた。

また、ナイロン塩およびポリアミドの性状に対するジアミンのメチレン基数の影響をも検討した。さらにこれらポリマーの溶液中の挙動を知るため塩化エチレン-ジクロル酢酸混合溶媒系で旋光度を測定した。2 種のポリアミドの混合系で旋光度を測定し、混合比と旋光度との間には直線関係があることを見出した。

これらの結果より、これらポリアミドは溶液中で、ヘリックス構造をしていないことを明らかにした。

1 緒 言

光学活性ポリ- α -アミノ酸については今までに非常に多く研究され、その溶液中の挙動も明らかになってきている。しかし、その他の光学活性ポリマーについては今までにあまり研究されていない。特に、光学活性ポリアミドについてはほとんど研究されていない¹⁻⁸⁾。しかし最近立体規則性重合の研究に刺激され、光学活性ポリマーの研究も盛んになってきた。

光学活性ポリマーの性質で特に興味あるのは、そのポリマーの溶液中でのヘリックス形成能の問題およびポリマーの旋光度と重合度との関係であろう。ヘリックス形成能の問題については、ポリ- α -アミノ酸⁴⁾について広く研究されており、一部のポリ- α -アミノ酸は無極性溶媒中ではヘリックス構造をしていることが確認されている。その他のポリマーについては、いろいろ研究されているが、今のところまだ問題が残されている。一方、ポリマーの重合度と旋光度との関係については、二、三の研究しか報告^{3,5)}されていないが、一般に、光学活性ポリマーの旋光度は、重合度の低いところでは、その極限粘度の増加に対して敏感に変化する

が、重合度が大きいところでは極限粘度の増加に対してあまり変化は見られない。

一方、ポリアミドの性状に関する研究の一つ⁶⁾として、ある特定のジアミンあるいは二塩基酸と、ポリメチレンジカルボン酸あるいはポリメチレンジアミンとをそれぞれ縮合させ、それぞれ得られたポリアミドの融点がメチレン基数によってどのように影響されるかを研究したものがある。この際ポリアミドの融点はメチレン基数の奇数、偶数に密接に関係しており、この原因として分子間の水素結合が考えられている。しかし、溶液中ではこの水素結合がポリアミドの性状にどのように影響するかはまだ研究されていない。この影響を知る手段として光学活性ポリアミドを用いて種々の溶媒中で旋光度を測定する方法を用いると好都合である。

本報においては、*d*-カンフル酸とヘキサメチレンジアミンの熔融重合および界面重合によってえられたポリマーについて、重合度と旋光度との関係およびそれらのポリマーの旋光分散曲線について検討した。次に、ポリメチレンジアミン (メチレン基数 2, 3, 5, 6, 7, 9) と *d*-カンフル酸とのナイロン塩および界面

† 本報を「光学活性ポリマーの研究 (Ⅳ)」とする。Ⅰ: 箕浦, 迫田, 日化 83, 763 (1962); Ⅱ: 箕浦, 迫田, 日化 83, 912 (1962); Ⅲ: 箕浦, 浦山, 野田, 日化 84, 665 (1963)。

* Yuji MINOURA, Yuzuru NODA 大阪大学原子力調査研究室: 大阪市北区南扇町。

- 1) M. Imoto, H. Sakurai, T. Kono, *J. Polymer Sci.* 50, 469 (1961).
- 2) C. G. Overberger, H. Jabloner, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3431 (1963).
- 3) 箕浦, 浦山, 野田, 日化 84, 665 (1963).
- 4) C. Djerassi, "Optical Rotatory Dispersion", McGraw-Hill Book Co. (1960) p. 231.
- 5) R. Schull, H. Hilpert, *Makromol. Chem.* 55, 132 (1962).

6) 丸岡, 去来, 浦崎, 伏崎, 高分子化学 19, 第 201 号, 1 (1962); J. L. R. Williams, J. M. Carlson, G. A. Reynolds, *Makromol. Chem.* 65, 54 (1963)。