—研究速報—

ポリプロピレンオキシドの光学分割

(昭和40年3月25日受理)

古川 淳二・安久津 成一・三枝 武夫*

dl-プロピレンオキシド (dl-PO) の立体特異性重合で得られた結晶性ポリマーは、その主鎖に不斉炭素をもつ、アイソタクチック構造で、X線回折^{1,2,3)}により、l-PO モノマーから得られた光学活性ポリマーと、ほぼ同じ結晶構造をとり、d-PO ユニットの長くつらなつたものと、l-PO ユニットの長くつらなつたものと、の等量混合物であることがわかっている。しかし、それが、(1) d-ポリマーと l-ポリマーとの混合物か、あるいは、(2) d-ブロックと l-ブロックからなるステレオブロックポリマーであるかは不明である。著者らは、以下にのべる方法によってポリマーの光学分割に成功し、d-ポリマーと l-ポリマーとの混合物が含まれるものと推定した。

実験と考察

光学不活性の結晶性ポリ PO を n-ヘキサン、または n-ヘプタンに熱時溶解し、光学活性物質 (ジエチル亜鉛-l-メントール、ジエチル亜鉛-d-ボルネオールの反応混合物、およびショ糖) 上で、長時間かけてゆっくり冷却せしめ固相にふくまれる部分 (吸着部、フラクション A) と溶液相に存在する部分 (非吸着部、フラクション B) に分離し、おのおの冷 n-ヘキサンでくり返し洗浄後、n-ヘキサンから再沈殿をくりかえして精製し、ベンゼン、またはクロロホルム溶液として旋光度を測定した。結果を表 1 に

示す。いずれの場合においても、フラクション A、および B の旋光性はたがいに逆方向を示し、しかも、各部ポリマーのベンゼン溶液、およびクロロホルム溶液中での旋光方向の逆転の現象、および旋光分散スペクトル (図 1) は、光学活性ポリ PO のそれに相当するものであった。このように光学不活性の結晶性ポリマーにポリマーラセミ体がふくまれることは、PO の立体特異性重合の機作を知る上で非常に重要で、d-ポリマーは、d-重合活性触媒で生成され、l-ポリマーは、l-重合活性触媒で生成されるといういわゆる "enantiomorphic site" 説^{4,5)} が本研究の結果から支持されるように思われる。

図 1 ジエチル亜鉛-d-ボルネオール系に吸着された部分 (実験番号 3, フラクション B) の旋光分散曲線

表 1 光学活性物質によるポリ PO の分別吸着

実験 番号	吸着剤 (g)	ポリマーの種類 ^{a)} (溶液濃度)	分別区分 ^{b)} (%)	旋光度測定結果					
				ベンゼン中			クロロホルム中		
				c ^{c)}	$\alpha_{obs}^{d)}$	$[\alpha]_D^{e)}$	c ^{c)}	$\alpha_{obs}^{d)}$	$[\alpha]_D^{e)}$
1	ジエチル亜鉛-l-メントール 25 g (1 : 2)	ポリマー-1 4 g/200 ml ヘキサン	フラクション A, 71 フラクション B, 29	2.308	(-0.002)	—	1.080	(+0.005)	—
2	ジエチル亜鉛-l-メントール 28 g (1 : 2)	ポリマー-2 1.67 g/200 ml ヘキサン	フラクション A, 68 フラクション B, 32	2.212	+0.010°	+0.45°	2.380	-0.011°	-0.46°
3	ジエチル亜鉛-d-ボルネオール 26 g (1 : 2)	ポリマー-1 4.0 g/200 ml ヘキサン	フラクション A, 79 フラクション B, 21	2.23	+0.018°	+0.81°	5.23	+0.020	+0.38
4	シ 糖 46 g	ポリマー-2 1.16 g/200 ml ヘキサン	フラクション A, 67 フラクション B, 33	2.220	-0.006	-0.27	2.68	-0.013°	-0.48°
				2.225	+0.011	+0.49	2.225	+0.006	+0.27
				2.302	—	—	2.302	-0.010	-0.44
				5.31	+0.011	+0.21	3.64	-0.025	-0.69

a) ポリマー-1, $[\eta]=1.17$ (35°C, ベンゼン中); ポリマー-2, $[\eta]=0.091$ (35°C, ベンゼン中); (FeCl₃-PO)-H₂O 系触媒で調製したもの。

b) フラクション A は溶液相に含まれるもの、またフラクション B は吸着剤固相中にふくまれるもの

c) 測定濃度, g, ポリマー/100 ml 溶媒 d) 測定セル長, 1 dm; 測定精度 $\pm 0.003^\circ$; 測定温度 12°C e) 測定温度 28°C

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

- 1) G. Natta, P. Corradini, G. Dall'Asta, *Atti. Accad. Nazl. Lincei Rend., Classe. Sci., Fis., Mat. Nat.* 20, 408 (1956).
- 2) E. Stanley, M. Litt, *J. Polymer Sci.* 43, 453 (1960).

3) C. Shamberlin, R. E. Hughes, *Am. Chem. Soc. Meeting* April 14, 1958.

4) 井上, 吉田, 横田, 鶴田, *工化* 68, 220 (1965).

5) R. A. Sheldon, T. Fueno, T. Tsunetsugu, J. Furukawa, *Polymer Letter* 3, 23 (1965).