なわれることが著者らにより指摘された⁶⁾。

このような触媒規制型の立体規制に対して、メタノール開始による α -アラニン NCA の重合²⁾や、本報の *n*-ヘキシルアミン開始によるグルタミン酸- γ -ベンジルエステル NCA の重合における立体規制のタイプは生長ポリマー鎖規制型である。こういう意味において、NCA の重合における立体規制の作用機構はプロピレンオキシドの重合におけるそれと対照的であるということが出来る。2つの対照的な立体規制機構を要約すると表4のようになる。

表4 2つの対照的な立体規制機構

立体規制の型	モノマーおよび開始剤 (触媒)	実 例
生長ポリマー鎖 規制型	NCA 開始剤：アルコール, アミン	対々 { 右巻ヘリックス 掌ク { 変換可能 ヘス { リ { 左巻ヘリックス 1), 2), 本報
触媒規制型	プロピレンオキシド 触媒： ジエチル亜鉛-メタノール	対媒 { D-サイト 掌中 { 触心 { L-サイト サイト間の変換は起こ らない ^{6), 15)}

最後に、実験に協力された村田恒郎氏および OKITAC 5090 使用に際して御指導頂いた東京大学データ処理センター、矢野宏司氏に厚く感謝致します。

α -アミノ酸-*N*-カルボン酸無水物と有機金属化合物との反応様式

(昭和41年4月16日受理)

井上 祥平・松浦 一雄・鶴田 禎二^{*1}

α -アラニン-*N*-カルボン酸無水物 (NCA) とジアルキル亜鉛およびトリアルキルアルミニウムとの反応様式について検討した。ジ-*n*-ブチル亜鉛と DL-アラニン NCA との 1:1 の反応においては、まずブチル基の NCA に対する水素引き反応だけが起こり、カルボニル付加反応は起こらないことが確認された。また、トリ-*n*-ブチルアルミニウムと DL-アラニン NCA との 1:1 の反応では、ブチル基のカルボニル付加反応がかなりの割合で起こることが見出された。一方、NCA と有機金属化合物との反応における炭酸ガスの発生の有無を調べてみたところ、ジアルキル亜鉛、トリアルキルアルミニウムいずれの場合にも、炭酸ガスの発生が認められ、NCA 環の開環が起こっていることがわかった。

1 緒 言

著者らは、DL-アラニン-*N*-カルボン酸無水物 (DL-アラニン NCA) の重合を、さまざまな有機金属触媒を用いて行なったところ、有機アルミニウム系触媒だけが水不溶性ポリ- α -アラニンを与え¹⁾、この水不溶性ポリ- α -アラニンがかなりよい立体規則度をもつことをポリマーの赤外吸収スペクトルから証明した²⁾。

NCA の関与した重合反応において、このように、有機アルミニウム化合物が特異な性質をもっていることは、上述の DL-アラニン NCA の単独重合の場合だけでなく、DL-アラニン NCA とプロピレンオキシドとの共重合³⁾、 α -アラニン NCA-有機金属化合物系触媒によるプロピレンオキシドの単独重合の場合⁴⁾ においても観察された。

本報では、これら NCA の関与した重合反応における有機金属化合物の役割を解明する目的で、NCA と有機金属化合物との反応様式について調べた。

2 実 験

2.1 試薬類

NCA としては、DL-アラニン NCA、有機金属化合物としてはジアルキル亜鉛およびトリアルキルアルミニウムをとりあげた。

DL-アラニン NCA は DL-アラニンとホスゲンとから既報の方法で調製した²⁾。その純度はナトリウムメトキシドによる定量⁵⁾で、十分高純度のものであることを確認した (図1参照)。なお、NCA 中の塩素イオン含量は 0.05 wt% 以下であることを、Volhard 法⁶⁾により確認した。

有機金属化合物としては、ジエチル亜鉛、ジ-*n*-ブチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウムを用いたが、これらはいずれも市販品を減圧蒸留により精製しジオキサン溶液として用いた。ジオキサンは、カセイカリ上で還流加熱後蒸留し、つぎにナトリウムベンゾフェノンケテルの存在下で蒸留し、さらに少量のトリエチルアルミニウムを添加して蒸留後、金属ナトリウム上で精留した。精製ジオキサン中には炭化水素を含まぬことを、ガスクロマトグラフィーにより確認しておいた。

2.2 *n*-ブタンの定量

50 ml のフラスコ中に所定量の DL-アラニン NCA を秤取したのち、ジオキサンを添加して溶解させる。これに所定量の有機金属化合物を添加して一定温度の恒温槽中に静置する。これらの操

*1 Shohei INOUE, Kazuo MATSUURA, Teiji TSURUTA 東京大学工学部合成化学科教室：東京都文京区本郷7丁目。

1) T. Tsuruta, S. Inoue, K. Matsuura, *Makromol. Chem.*, **63**, 219 (1963).

2) 井上, 松浦, 鶴田, 工化, **67**, 1644 (1964); K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **80**, 149 (1964).

3) K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **83**, 289 (1965); 工化, **69**, 703 (1966).

4) K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **86**, 316 (1965); 工化, **69**, 703 (1966).

5) A. Berger, M. Sela, E. Katchalsky, *Anal. Chem.*, **25**, 1554 (1953).

6) I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, *Volmetric Analysis*, **II**, 259.

図1 ナトリウムメトキシドによる DL-アラニン NCA の定量

() 内は NCA の純度 (%)。

作は、すべて精製アルゴンの雰囲気下に行なった。所定時間のうち、反応系を酢酸で分解し、そのとき系中に存在する *n*-ブタンの全量をガスクロマトグラフィーにより定量した。

また、上記と同様の反応系から、酢酸酸性にする前にすでに系内に生成している *n*-ブタンを脱気除去したのち酢酸で分解して、そのとき新たに生成する *n*-ブタンを定量した。

2.3 炭酸ガスの定量

2.2 と同様な方法で、DL-アラニン NCA と有機金属化合物との反応中に生成する炭酸ガスを水酸化バリウム水溶液に吸収させて定量した⁷⁾。また、反応中に生成した炭酸ガスを脱気、除去したのち、反応系を水で加水分解したとき新たに生成する炭酸ガスを定量した。

2.4 触媒系の赤外吸収スペクトルの測定

DL-アラニン NCA と有機金属化合物との反応物中から、溶媒として用いたジオキサンおよび未反応の有機金属化合物など揮発成分を減圧下に留去して得られる粉末について、ヌジョール法により赤外吸収スペクトルを測定した。

3 結果と考察

DL-アラニン NCA と金属アルキル (RM) との反応の第1段階としては、次の2つの反応を考えることができる。

(i) 水素引き抜き反応

(ii) カルボニル付加反応

すなわち、反応 (i) においては、 $-\text{NH}-$ の水素が金属アルキルにより引抜かれ、化合物 (I) が生成し同時に炭化水素 (RH) が生成する。

また、(ii) のカルボニル付加反応においては、二通りの付加の仕方が考えられるが、化合物 (II) からは脱炭酸が容易に起こりうるのに対し (III) からは室温程度の温度では脱炭酸は起こり得ない。

さて、反応 (i) および (ii) において、系を酢酸酸性にする反応 (i) においては炭化水素 RH が最初の金属アルキルのアルキル基と等モル生成するはずであり、反応 (ii) においてはカルボニル付加反応により化合物 (II) あるいは (III) に化学的に結合したアルキル基の量だけ炭化水素の生成量が少ないはずである。したがって、反応系から生成する炭酸ガスおよび反応系を酢酸酸性にしたとき生成する炭化水素を定量すれば、比較的速やかに NCA と金属アルキルとの反応様式に関する知見を得ることができる。このような着眼のもとに、著者らは、生成炭酸ガスを水酸化バリウムにより定量し、また生成炭化水素をガスクロマトグラフィーにより定量した。補助手段として反応系の赤外吸収スペクトルも測定し、これらの結果をもとにして、NCA と金属アルキルとの反応様式の推定を試みたものである。

得られた結果を表 1~4 および図 2 に示した。

3.1 ジアルキル亜鉛と NCA との反応様式

ジ-*n*-ブチル亜鉛と DL-アラニン NCA との 1:1 (モル比) 反応物を酢酸で分解したとき生成する *n*-ブタン量を表 1 に示して

表1 ジ-*n*-ブチル亜鉛と DL-アラニン NCA との 1:1 の反応^{a)}

No.	ジ- <i>n</i> -ブチル亜鉛 (g)	DL-アラニン NCA (g)	NCA/Zn (モル比)	溶媒 (ジオキサン) (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	生成 <i>n</i> -ブタン量 (%)
1	0.0426	0.0290	1.06	20	30	48	103
2	0.0455	0.0320	1.09	20	25	48	98
3	0.0325	0.0238	1.14	25	30	24	101
4	0.0830	0.0792	1.48	30	30	48	101

a) 反応物全体を酢酸で分解、生成 *n*-ブタン量はジ-*n*-ブチル亜鉛の全 *n*-ブチル基に対する mol%

表2 DL-アラニン NCA と有機金属化合物との反応における炭酸ガスの生成量^{a)}

No.	反 応 試 薬	反応時間 (hr)	生成炭酸ガス量 (%)
1	トリエチルアルミニウム	8	61
2	ジエチル亜鉛	6	12
3	ジエチル亜鉛	90	19
4	ジエチル亜鉛	90	22
5	ジエチルアミン	2	94
6	ジエチルアミン	2	95
7	無 添 加	8	1

a) 反応試薬と NCA とのモル比 1:1, NCA: 5×10^{-4} mol, ジオキサン中、25°C の反応、生成炭酸ガス量は NCA に対する mol%

表3 トリ-*n*-ブチルアルミニウムと DL-アラニン NCA との反応^{a)}

No.	トリ- <i>n</i> -ブチルアルミニウム (g)	DL-アラニン NCA (g)	NCA/Al (モル比)	溶媒 (ジオキサン) (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	生成 <i>n</i> -ブタン量 (%)
1	0.0533	0.0316	1.02	25	25	24	90
2	0.0540	0.0316	1.01	20	30	24	89
3	0.0491	0.0288	1.01	20	25	48	81
4	0.0769	0.0486	1.09	30	25	48	80

a) 反応物全体を酢酸で分解、生成 *n*-ブタン量 (%) はトリ-*n*-ブチルアルミニウムの全 *n*-ブチル基に対する mol%

7) J. van Nieuwenburg, Miss L. A. Hegge, *Analytica Chimica Acta*, 5, 68 (1951).

表4 DL-アラニン NCA-有機金属系を加水分解したとき生成する炭酸ガス量^{a)}

No.	反応条件			加水分解条件		
	金属アルキル	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	分解温度 (°C)	分解時間 (hr)	生成炭酸ガス量 (%)
1	トリエチルアルミニウム	25	72	60	4	36
2	トリエチルアルミニウム	25	90	60	4	42
3	ジエチル亜鉛	25	90	60	4	44
4	ジエチル亜鉛	25	90	60	4	49
5	無添加	25	—	60	4	100

a) DL-アラニン NCA: 5×10^{-4} mol, 金属アルキル/NCA=1/1 (モル比) ジオキサン中, 生成炭酸ガス量は NCA に対する mol%

図2 DL-アラニン NCA-金属アルキル系の赤外吸収スペクトル

1: NCA, 2: NCA-ジエチル亜鉛 (1:1), 3: NCA-ジエチル亜鉛 (2:1), 4: NCA-トリエチルアルミニウム (1:1), 5: NCA-トリエチルアルミニウム (2:1)

ある。表1の結果は, 生成 *n*-ブタン量が最初のジ-*n*-ブチル亜鉛のアルキル基と等モルであることを示している。

実際に両者の間に反応が起こっていることを確認するため, 反応によって生成した *n*-ブタンを系からあらかじめ脱気したのち, 系を酢酸で分解したところ, そのとき最初のジ-*n*-ブチル亜鉛の全ブチル基量に対して約 40 mol% の *n*-ブタンが生成した。この事実と表1の結果とから, ジ-*n*-ブチル亜鉛と DL-アラニン NCA との反応においては, NCA のカルボニル基に対するブチル基のカルボニル付加反応は起こらず, NCA からの水素引き抜き反応だけが起きていることが明白となった。

NCA から引き抜かれる可能性のある水素としては $\text{CH}_3\text{-CH-}$ のメチン水素と -NH- の水素が考えられるが, 炭素と窒素との電気陰性度の大きさを考慮すれば -NH- の水素が引き抜き反応に関与しているものとするのが妥当であろう^{*2}。したがって, ジ-*n*-ブチル亜鉛と DL-アラニン NCA との反応の第1段階は次のようなものであろうと考えられる。

*2 Goodman らの研究⁸⁾においても -NH- の水素が引き抜かれることを明らかにしている。

8) M. Goodman, U. Arnon, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3384 (1964).

つぎに, ジ-*n*-ブチル亜鉛と DL-アラニン NCA との反応中に生成する炭酸ガスを定量した結果を表2に示してある。対照実験として反応試薬を添加しない場合およびアミンを加えた場合についても同様のことを試みた。

表2の結果から, ジエチル亜鉛と NCA との反応について見ると, 第1段階の反応(4)により生成する(V)はそのまゝの形でとはまってはならず, 脱炭酸を伴う開環反応が起きていることが明らかである。NCA 環の開環が起きていることはジエチル亜鉛と DL-アラニン NCA との反応物の赤外吸収スペクトルからも確認された。図2に DL-アラニン NCA および DL-アラニン NCA-ジエチル亜鉛系の赤外吸収スペクトルの一部を示してある。図2から明らかなように, 1860 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} の NCA 環の酸無水物のカルボニル基に基づく吸収が NCA とジエチル亜鉛との反応物では大きく減少しており, かわって 1590 cm^{-1} 付近に -N-COO^- に基づくと思われる吸収が強く現われている。

これらの結果から, ジアルキル亜鉛と DL-アラニン NCA との反応の第2段階として, 次のような反応が推定される。炭酸ガスの生成が遅いことから, (6)式の平衡は左に寄っていると思われる。

3.2 トリアルキルアルミニウムと DL-アラニン NCA との反応様式

トリ-*n*-ブチルアルミニウムと DL-アラニン NCA との 1:1 (モル比) 反応物を酢酸で分解したとき生成する *n*-ブタン量を表3に示した。

表3より明らかなように, *n*-ブタン生成量は最初の全ブチル基量の約 80 mol% にすぎないことがわかる。すなわち, 20 mol% のブチル基は NCA 環に対するカルボニル付加反応に費されたと推定される。したがって, 1つの反応様式として(7)式のような反応を考えることができる。

つぎに、DL-アラニン NCA とトリ-*n*-ブチルアルミニウムとの 1:1 の反応物中から、反応中に生成した *n*-ブタンを脱気、除去したのち酢酸で分解したところ、トリ-*n*-ブチルアルミニウムの全ブチル基に対して約 54 mol% の *n*-ブタンが生成した。表 3 および上述の実験結果から、トリ-*n*-ブチルアルミニウムと NCA との反応においても水素引抜き反応は起こっていると考えねばならない。

一方、反応中に生成する炭酸ガスの定量結果は表 2 に示してあるが、トリエチルアルミニウムと DL-アラニン NCA との反応では、脱炭酸反応はかなりはよいことがわかった。また、反応中に生成した炭酸ガスを系内から脱気、除去したのち反応系を水で分解したときに生成する炭酸ガス量を表 4 に示した。表 2 および表 4 の結果から、トリエチルアルミニウムと DL-アラニン NCA との反応では炭酸ガスの生成は定量的であることが結論され、すでに述べた (3) 式の型の反応が起こっている可能性は否定される。

脱炭酸反応としては次のような反応が容易に推定される。

トリエチルアルミニウムと DL-アラニン NCA との 1:1 反応物の赤外吸収スペクトルを図 2 に示したが、NCA の酸無水物のカルボニル基の吸収はほとんど完全に消失していることがわかる。したがって、未反応 NCA およびそれに類似した型の NCA 環はほとんど存在しないようである (この点、3・1 のジアルキル亜鉛の場合と対照的である)。この事実は、水素引抜き反応 (8) により生成した化合物 (VIII) もまた開環反応を起こしていることを意味している。考えられる型の開環反応としては (VII) あるいは (K) の (VII) に対するカルボニル付加反応がある。

3・3 反応様式と重合との関係

以上述べてきたとおり、DL-アラニン NCA とジアルキル亜鉛およびトリアルキルアルミニウムとの反応において特徴的なことは、ジアルキル亜鉛では水素引抜き反応だけが起こるのに対し、トリアルキルアルミニウムでは NCA に対するアルキル基のカルボニル付加反応が起こるという事実である。3・1 および 3・2 の反応様式推定の結果から、直接 NCA の重合機構を推定することは困難であるが、重合反応はこれら 1:1 のときの反応と同形式のもののくり返しであると仮定することができるから、反応様式と重合との関連について以下簡単に検討を試みた。

3・1 の項で述べたように、ジエチル亜鉛と NCA との反応においては、まず水素引抜き反応が起こった。NCA 重合の開始反応としてこのような水素引抜き反応を考える説はすでに Bamford らにより提案されていた⁹⁾。その重合機構の詳細は、最近、Goodman らにより調べられ、水素引抜き反応が開始、生長反応とも重要な役割を果たしていることが結論された^{8,10)}。このような型の重合は、ナトリウムアルコキシド、アルキルリチウムおよび第 3 級アミンなどのいわゆる強塩基によって引き起こされるが、ジエチル亜鉛による NCA の重合も、3・1 の結果を考えると、このような水素引抜き型の重合機構をとることが予想される。この型の重合では、金属アルキルの金属カチオンが NCA[⊖] (NCA から H が引き抜かれたもの) とイオン対を形成してポリマー末端の NCA 環に付加してゆくことになる。生長ポリマー鎖末端近傍の構造を模式的に描いてみると下図のようになる。

すなわち、対カチオンはモノマー側に存在するから、ポリマー末端近傍の立体構造は固定化される要因をもたない。ポリマー末端の NCA 環はほぼ平面に近いから、NCA[⊖]M[⊕] は上図において紙面の上側および下側の両側から付加する可能性をもつ。このことを考えると、上述のような重合機構では立体規則度のよいポリマーの生成は考えにくい。

一方、トリアルキルアルミニウムと NCA との反応では 3・2 で述べたようにカルボニル付加反応が起こり化合物 (VII) および (K) の生成が推定される。また、水素引抜き反応により生成した (VIII) も (XI) および (XII) の形に変化しているものと考えることができ

- 9) C. H. Bamford, H. Block, "Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins", Mark A. Stahmann, Ed., University of Wisconsin Press, Madison, Wis., 1962, p. 65.
- 10) M. Goodman, J. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3524 (1965).

る。(Ⅷ)から(Ⅺ)および(Ⅻ)への変化はカルボニル付加反応によるものである。

トリアルキルアルミニウムによる DL-アラニン NCA の重合の生長末端の形が化合物 (Ⅶ), (Ⅸ), (Ⅺ), (Ⅻ) などに類似していると考え、生長末端の金属アルミニウムの近傍の立体構造を模式的に描いてみると下図のようになる。

上図のように、金属アルミニウムはポリマー末端にあって、末端ユニットあるいは前末端ユニットのカルボニル基の酸素原子の配位を受けて、その付近の立体配置が固定されていると考えられ

る。したがって、NCA モノマーの配位に際して、立体的な障害により付加する NCA の立体配置は制限を受けることがわかる。このような理由で、上述のような機構では、かなり立体規則度のよいポリマーの生成が予期される。

著者らは以前、さまざまな有機金属化合物を触媒として DL-アラニン NCA の重合を行なったところ、*n*-ブチルリチウムやジエチル亜鉛などによる重合では立体規則度のよいポリマーは得られないのに反し、トリエチルアルミニウムによる重合では立体規則度のよいポリマーが得られることを見出している²⁾。著者らは、これら有機金属触媒による NCA の重合機構を大別して、上述のようなジエチル亜鉛型とトリエチルアルミニウム型にわけ、立体規則性ポリマー生成の理由を推測しているものである。

重合機構のより深い検討については現在研究中である。

(昭和 41 年 4 月、日本化学会第 19 年会で発表)

最後に、本報告において実験の一部を担当された村田恒郎氏に厚く感謝致します。

プロピレンオキシドと亜鉛アルコキシドとの反応

(昭和 41 年 5 月 12 日 受理)

鶴田 禎二^{*1}・井上 祥平^{*1}・津熊 勲^{*2}

ジエチル亜鉛-アルコール系触媒によるプロピレンオキシドの重合の機構を解明するために、プロピレンオキシドとさまざまな亜鉛アルコキシドとの反応をしらべた。亜鉛ジメトキシドとの反応では、プロピレンオキシドの開環はほとんどメチレン-酸素結合のところで起こることがわかった。ジエチル亜鉛およびエチル亜鉛メトキシドはプロピレンオキシドと反応しない。1-メトキシプロパノール-2 の亜鉛ジアロキシド (プロピレンオキシドと亜鉛ジメトキシドとの反応の第一段の生成物) のプロピレンオキシドに対する反応性は、亜鉛ジメトキシドに比し、いちじるしく低い。一方、 $\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{H}$ ($n=11\sim12$) の亜鉛ジアロキシドはプロピレンオキシドに対してかなり高い反応性を有している。以上の結果から、亜鉛ジメトキシドによるプロピレンオキシドの重合の開始ならびに生長反応について考察を加えた。

1 緒 言

プロピレンオキシドはジエチル亜鉛-メタノール系触媒で重合して結晶性のポリマーを与えることが知られている¹⁾。その場合の結晶性ポリマーはアイソタクチックであり、また、著者らにより主鎖の不整炭素が DDD… と LLL… となっているラセミ混合体であることが確かめられた²⁾。プロピレンオキシドが開環して重合する場合には、図 1 のように、 α 位と β 位の開環位置があり、D および L-プロピレンオキシドの共重合から、ジエチル亜鉛-メタノール系触媒ではほとんど β

図 1 プロピレンオキシドの開環位置

位で開環 (β 開裂) して重合していることが推論された^{2a)}。 α 位で開環 (α 開裂) が起こるとポリマー鎖の中には、頭-頭および尾-尾結合ができ、このためにポリマーの結晶性が低下する。そこで、プロピレンオキシドと亜鉛メトキシドとの反応を行ない α 開裂と β 開裂の割合を検討した。またさまざまな亜鉛アルコキシドとプロピレンオキシドとの反応を行ない、そこで得られた結果から、ジエチル亜鉛-メタノール系触媒によるプロピレンオキシドの重合機構を考察した。

2 実験の部

2.1 試 薬

2.1.1 1-メトキシプロパノール-2 の調製

(a) Chitwood らによる方法³⁾ プロピレングリコール 500g とカセイソーダ 52g を温度計、還流冷却器、滴下漏斗、カキマゼ機のついた 4 つ口フラスコにいれ、75°C で 4 時間かきまぜを行

2 a) 井上, 吉田, 横田, 鶴田, 工化, 68, 220(1965); *Makromol. Chem.*, 81, 191 (1965).

3) H. C. Chitwood, B. T. Freure, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 680 (1946).

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

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

1) R. Sakata, T. Tsuruta, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 40, 64 (1960).

2) T. Tsuruta, S. Inoue, I. Tsukuma, *Makromol. Chem.*, 84, 298 (1965).