有機金属触媒による環状酸無水物とアルキレンオキシドとの共重合

(昭和 40 年 10 月 19 日 受理)

松浦 一雄・井上 祥平・寺田 義朗・鶴田 慎二^{*1}

さまざまな有機金属触媒を用いて環状酸無水物とアルキレンオキシドの共重合の可能性を検討した。単独では重合しない環状酸無水物が有機金属触媒によりアルキレンオキシドとほぼ 1:1 に近い交互共重合体をつくることがわかった。不斉炭素原子をもつ酸無水物として 3-フェニル- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸とプロピレンオキシドの共重合において不斉触媒を用いることにより光学不活性モノマーより光学活性ポリマーが得られ、酸無水物成分に不斉選択の起こることが見い出された。

1 緒 言

単独重合しない5員環の酸無水物とアルキレンオキシドとの交互共重合によりポリエステルを合成する方法は、かなり以前から知られており、最近では Fischer らの第三アミンを触媒とする方法¹⁾ および Hamann らのさまざまな金属塩を触媒とする交互共重合の研究²⁾ などが報告されている。著者らはこのようなアルキレンオキシドと酸無水物との共重合においてより優れた物性をもつポリマーの合成を目的として有機金属触媒による共重合の可能性について検討した。一方、著者らは不斉重合に関する一連の研究を行なっている。このうち、プロピレンオキシドや α -アミノ酸- N -カルボン酸無水物の不斉選択重合についてはすでに数篇にわたって報告したとおりである^{3,4)}。本報では新しいタイプの不斉重合として不斉中心をもつ酸無水物である 3-フェニル- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸をとりあげ、プロピレンオキシドとの共重合における不斉選択の可能性について調べた。

2 実験方法

2.1 モノマー

プロピレンオキシド：市販品をカセイカリ上で数時間還流後蒸留，さらに水素化カルシウム上で還流後蒸留した。bp 34.0°C

エビクロルヒドリン：市販品を減圧蒸留により精製した。bp 42.0°C/40 mmHg

無水フタル酸：市販品をベンゼンから再結晶して精製した。mp 130.8°C

エンド-シス-ピシクロ (2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物：市販品をベンゼン-リグロイン系から再結晶して精製した。mp 164~165°C

3-フェニル- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸：1-フェニルブタジ

エンと無水マレイン酸との Diels-Alder 反応により合成した⁵⁾。

mp 118~120°C (文献値 115~116°C⁵⁾)

(文献値 120°C⁶⁾)

元素分析 分析値 C 73.60%, H 5.50%

計算値 C 73.56%, H 5.26%

なお、1-フェニルブタジエンはスチレンとアセトアルデヒドから合成した⁵⁾。bp 89~94°C/14 mmHg

2.2 重合溶媒

トルエン：市販品特級を硫酸洗浄，水洗浄，塩化カルシウムで乾燥後蒸留し，さらに金属ナトリウム上で還流後，ナトリウムベンゾフェノンケチルの存在下に蒸留した。bp 110.6°C

ジオキサン：カセイカリ上で還流後蒸留し，さらに金属ナトリウム上で還流後ナトリウムベンゾフェノンケチルの存在下に蒸留した。bp 101°C

テトラヒドロフラン (THF と略記する)：ジオキサンと同様の方法で精製した。bp 66°C

2.3 重合触媒

n -ブチルリチウム：金属リチウムと塩化ブチルとから石油エーテル中で調製した。

臭化エチルマグネシウム：臭化エチルと金属マグネシウムとからエーテル中で調製した。

ジエチルマグネシウム：臭化エチルマグネシウムのエーテル溶液にジオキサンを添加して調製した⁷⁾。

ジエチル亜鉛：亜鉛-銅カップル，臭化エチル，ヨウ化エチルとから調製した⁸⁾。

ジエチルカドミウム：臭化エチルマグネシウムと臭化カドミウムとから調製した⁹⁾。

トリエチルアルミニウム：市販品を減圧蒸留により精製した。

トリ- n -ブチルホウ素：臭化 n -ブチルマグネシウムと 3 フッ化ホウ素エーテル錯合体とから調製した¹⁰⁾。

(+)ボルネオール：市販品を Pickard らの方法により精製した¹¹⁾。

不斉触媒としてのジエチル亜鉛-(+)ボルネオール(モル比 1/2)

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

1) R. F. Fisher, *J. Polymer Sci.*, **44**, 155 (1960).

2) E. Schwenk, K. Gulbins, M. Rotn, G. Benzing, R. Maysenhölder, K. Hamann, *Makromol Chem.*, **51**, 53 (1962).

3) プロピレンオキシドの不斉選択重合に関する著者らの研究に関しては次の文献およびその関連文献を参照されたい。鶴田，井上，横田，吉田，*工化*，**68**, 896 (1965)。

4) a) T. Tsuruta, S. Inoue, K. Matsuura, *Makromol Chem.*, **63**, 219 (1963); b) K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, *Makromol Chem.*, **80**, 149 (1964); 井上，松浦，鶴田，*工化*，**67**, 156 (1964)。

5) W. S. Emerson, *J. Org. Chem.*, **10**, 464 (1945).

6) O. Diels, K. Alder, *Ann.* **460**, 111 (1928).

7) E. Wiberg, R. Bauer, *Ber.*, **85**, 593 (1952).

8) C. R. Noller, *Org. Syntheses, Coll.*, **2**, 184 (1943).

9) E. Krause, *Ber.*, **50**, 1813 (1917).

10) J. R. Johnson, H. R. Snyder, M. G. Van Campen, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 115 (1938).

11) R. H. Pickard, W. O. Littleburg, *J. Chem. Soc.*, **91**, 1977 (1907).

系の調製法：ジエチル亜鉛 3.09 g (0.025 mol)，(+)ボルネオール 7.40 g (0.05 mol) とをベンゼン 80 ml にとかし窒素下で 24 時間，ベンゼンの沸騰温度で反応させた。その後系内から揮発分を減圧下に留去して得られる粉末を触媒として用いた。

2・4 重合方法

所定量の酸無水物，アルキレンオキシド，溶媒を重合管中に入れ系内を窒素置換する。触媒を添加したのち重合管を溶封し一定温度で静置重合させた。所定時間後重合管を開封し，反応物を大量のメタノール中へ注いでポリマーを沈殿させた。ポリマーは THF-メタノール系による再沈殿をくり返して精製した。精製ポリマーは室温で恒量になるまで乾燥し，赤外吸収スペクトル，元素分析，粘度測定，旋光度測定，アルカリ加水分解などを行なった。

2・5 ポリマーの加水分解

プロピレンオキシドと 3-フェニル- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸との共重合をジエチル亜鉛-(+)ボルネオール系触媒を用いて行なって得られる光学活性ポリマー (表 5) についてアルカリ加水分解を行なった。

ポリマー 5g を 0.5N カセイソーダ溶液 (ジオキサン-メタノール 5:1) 中で窒素下，20 時間還流することにより加水分解し，析出するジカルボン酸のナトリウム塩をジオキサンで十分洗浄後，乾燥する。これを水に溶解し pH を 4~5 にしたのちエーテル抽出を行なって遊離のジカルボン酸を得た。モノマー酸無水物 5g を同様に加水分解して遊離の酸の標品を調製し，両者の赤外吸収スペクトルから同定を行なった (図 3)。一方，ナトリウム塩を別した口液はメタノールを留去後，さらに全量を 50 ml 程度に濃縮する。析出する沈殿を除去したのち水冷下にピリジン 25 g，パラニトロ塩化ベンゾイル 9.5 g (20 ml) のジオキサンに溶解したものを加え 48 時間静置する。反応液に水とエーテルを加えてふりまぜ未反応のパラニトロ塩化ベンゾイルを分解後，エーテル層を希塩酸，希カセイソーダ水溶液，水の順で洗浄しエーテルを留去，得られる油状物をアルコールから再結晶してプロピレングリコールパラニトロベンゾエートとしてポリマー中のグリコールユニット成分を回収した。プロピレングリコールパラニトロベンゾエートについてもプロピレングリコールとパラニトロ塩化ベンゾイルとから標品を調製し，赤外スペクトルから同定を行なった (図 4)。

3 実験結果

表 1 にさまざまな有機金属触媒によるアルキレンオキシドと無水フタル酸との共重合結果を示した。トリ-*n*-ブチルホウ素を除いて，多くの有機金属触媒がアルキレンオキシドと酸無水物との共重合に有効であることがわかった。

従来の研究ではこのような共重合をひきおこすには 100~200°C 程度の高温を必要としたが，表 1 より明らかにようにプロピレンオキシドと

表 1 有機金属触媒によるアルキレンオキシドと無水フタル酸との共重合結果

モノマー：プロピレンオキシド 1.16 g (0.02 mol)，エビクロヒドリン 1.84 g (0.02 mol)，無水フタル酸 2.96 g (0.02 mol)，触媒：1 mol% 対モノマー，窒素下，7 日間の重合，溶媒：ジオキサン 15 ml，トルエン 20 ml。

No.	触媒系	アルキレンオキシド	重合溶媒	重合温度 (°C)	ポリマー収率 (%) ^{a)}	η_{sp}/cb ^{b)} (dl/g)
1	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	プロピレンオキシド	ジオキサン	80	20.3	0.038
2	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	エビクロヒドリン	トルエン	80	18.3	0.114
3	C ₂ H ₅ MgBr	プロピレンオキシド	トルエン	80	71.2	0.097
4	C ₂ H ₅ MgBr	エビクロヒドリン	トルエン	80	88.2	0.062
5	(C ₂ H ₅) ₂ Mg	プロピレンオキシド	トルエン	80	61.6	0.058
6	(C ₂ H ₅) ₂ Mg	エビクロヒドリン	トルエン	80	59.0	0.059
7	(C ₂ H ₅) ₂ Zn	プロピレンオキシド	ジオキサン	30	12.7	0.035
8	(C ₂ H ₅) ₂ Zn	プロピレンオキシド	ジオキサン	80	28.8	0.041
9	(C ₂ H ₅) ₂ Zn	エビクロヒドリン	ジオキサン	30	0	—
10	(C ₂ H ₅) ₂ Zn	エビクロヒドリン	ジオキサン	80	88.2	0.111
11	(C ₂ H ₅) ₂ Cd	プロピレンオキシド	トルエン	30	0	—
12	(C ₂ H ₅) ₂ Cd	プロピレンオキシド	トルエン	80	66.1	0.020
13 ^{a)}	(C ₂ H ₅) ₂ Cd	エビクロヒドリン	トルエン	30	0	—
14	(C ₂ H ₅) ₂ Cd	エビクロヒドリン	トルエン	80	28.5	0.075
15	B(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	プロピレンオキシド	ジオキサン	80	0	—
16	B(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	エビクロヒドリン	ジオキサン	80	0	—
17	Al(C ₂ H ₅) ₃	プロピレンオキシド	ジオキサン	80	0	—
18	Al(C ₂ H ₅) ₃	エビクロヒドリン	ジオキサン	80	100	0.067

a) メタノール不溶部

b) 無水フタル酸-プロピレンオキシド共重合体については，ベンゼン中 30°C， $c=0.5$ (g/dl) における還元粘度，無水フタル酸-エビクロヒドリン共重合体については，クロロホルム中 30°C， $c=0.5$ (g/dl) における還元粘度

無水フタル酸との共重合においてジエチル亜鉛を触媒に用いると 30°C でも共重合がおこりメタノール不溶ポリマーが得られた。ポリプロピレンオキシドは THF-メタノール系からの再沈殿操作によっては沈殿してこないで，このメタノール不溶ポリマーは共重合体であると推測されたが，赤外吸収スペクトルと元素分析の結果もこの推測を支持する。すなわち，1730 cm⁻¹ にエステルカルボニル (C=O) 基，および 1125 cm⁻¹，1070 cm⁻¹ のエステル (C-O-C) 基に基因する吸収のはっきりと認められる。従ってメタノール不溶ポリマーは主としてエステル結合からなるものと考えられる。

元素分析 (表 1, No. 8)

図 1 無水フタル酸とプロピレンオキシドの共重合体の赤外吸収スペクトル

モノマー：無水フタル酸-プロピレンオキシド (1/1)，触媒：ジエチル亜鉛

計算値 C 64.08%, H 4.85%

分析値 C 62.80%, H 5.23%

赤外吸収スペクトルの例を図1に示した。

つぎに、アルキレンオキシド/酸無水物のモル比をいくつか変えて重合を行ない、得られるメタノール不溶ポリマーの元素分析値からポリマー中のエステル結合ユニットの量を算出したものが表2に示してある。これらの結果からここに得られた共重合体がかなり交互共重合性の高いポリマーであることがわかる。生成ポリマーは一般に白色ないし淡黄色の粉末固体でアセトン、クロロホルム、ベンゼンなどに可溶、軟化点は70°C程度のものから高いものでは200°C近くのものも得られた。表3に二、三のポリマーの外観と η_{sp}/c 値、軟化点をとりまとめた。

表2 ジエチル亜鉛によるアルキレンオキシドと無水フタル酸との共重合

全モノマー量：PP-1-2~PP-4-2 0.04 mol, PE-1-10~PE-5-10 0.02 mol, 触媒量：1 mol% 対全モノマー, ジオキサン中, 80°C, 7~10 日間の重合結果

実験番号	仕込みモノマー組成			ポリマー 収率 ^{a)} (%)	$\eta_{sp}/c^{b)}$ (dl/g)	ポリマー 中のフタル エステル ユニット ^{c)} (%)
	無水 フタル酸 (g)	プロピレ ンオキシ ド (mol)	モル比			
PP-1-2	4.74	0.54	80/20	2.5	0.055	—
PP-2-2	3.55	1.08	60/40	4.5	0.077	44.44
PP-3-2	2.96	1.35	50/50	8.3	0.024	44.13
PP-4-2	1.19	2.16	20/80	24.8	0.097	40.12
PE-1-10	2.37	エビクロ ルヒドリン 0.31	80/20	17.1	0.054	41.89
PE-2-10	1.78	0.63	60/40	48.1	0.073	42.16
PE-3-10	1.48	0.78	50/50	88.2	0.111	39.24
PE-4-10	1.18	1.06	40/60	69.5	0.101	39.10
PE-5-10	0.59	1.25	20/80	28.9	0.192	38.76

a) メタノール不溶部

b) PP-1-2~PP-4-2については、ベンゼン中, 30°C, $c=0.5$ (g/dl)における還元粘度, PE-1-10~PE-5-10については、クロロホルム中, 30°C, $c=0.5$ (g/dl)における還元粘度

c) ポリマーの元素分析値から計算したものと

表3 生成ポリマーの性質

No.	触媒系	モノマーの 組み合わせ	η_{sp}/c (dl/g)	軟化点 (°C)	外観
1	ジエチル亜鉛	無水フタル酸-プロ ピレンオキシド	0.034	70~80	白色粉末
2	ジエチル亜鉛	無水フタル酸-エ ピクロルヒドリン	0.111	86~93	淡黄色粉末
3	ジエチルマグ ネシウム	無水フタル酸-エ ピクロルヒドリン	0.059	70~110	白色粉末
4	トリエチルア ルミニウム	無水フタル酸-エ ピクロルヒドリン	0.067	80~100	黄色粉末
5 ^{a)}	トリエチルア ルミニウム	無水フタル酸-エ ピクロルヒドリン	—	180~205	黄色粉末

a) 4を熱メタノール抽出したときの不溶部, 全量の84%

表1に示されているようにジエチル亜鉛は30°Cの低温でさえプロピレンオキシドと無水フタル酸との共重合をひきおこした。ここで興味があるのは、ジエチル亜鉛系触媒によるプロピレンオキシドの単独重合の場合との比較である。ジエチル亜鉛のみではプロピレンオキシドの重合をひきおこすことができず、ジエチル亜鉛とほぼ等モル量の水が共触媒として存在したときに最大の活性を生ずることがわかっている¹²⁾。

一方、酸無水物とプロピレンオキシドとの共重合に対してはジエチル亜鉛だけで十分活性がある。これらの間の関係をくわしくしらべるため酸無水物としてエンド-シス-ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物を用いプロピレンオキシドとの共重合を種々のジエチル亜鉛系触媒を用いて行なった。

12) J. Furukawa, T. Tsuruta, R. Sakata, T. Saegusa, *Makromol. Chem.*, 32, 90 (1959).

表4 プロピレンオキシドとエンド-シス-ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物の共重合

モノマー：プロピレンオキシド 1.45 g (0.025 mol), 酸無水物 4.1 g (0.025 mol), 触媒：1 mol% 対全モノマー, 溶媒：トルエン 30 ml, ジオキサン 15 ml, THF 15 ml

No.	触媒系	溶媒	重合温度 (°C)	ポリマー 収率 ^{a)} (%)	$\eta_{sp}/c^{b)}$ (dl/g)
1	Zn(C ₂ H ₅) ₂	トルエン	30	31.8	0.079
2	Zn(C ₂ H ₅) ₂	トルエン	80	35.7	0.092
3	Zn(C ₂ H ₅) ₂	ジオキサン	30	23.4	0.049
4	Zn(C ₂ H ₅) ₂	ジオキサン	80	27.9	0.061
5	Zn(C ₂ H ₅) ₂	THF	30	29.3	0.035
6	Zn(C ₂ H ₅) ₂	THF	80	42.3	0.072
13	Zn(C ₂ H ₅) ₂ -H ₂ O	トルエン	30	0	—
14	Zn(C ₂ H ₅) ₂ -H ₂ O	トルエン	80	48.3	0.050
15	Zn(C ₂ H ₅) ₂ -H ₂ O	ジオキサン	30	0	—
16	Zn(C ₂ H ₅) ₂ -H ₂ O	ジオキサン	80	34.5	0.062
17	Zn(C ₂ H ₅) ₂ -H ₂ O	THF	30	0	—
18	Zn(C ₂ H ₅) ₂ -H ₂ O	THF	80	49.9	0.031
19 ^{c)}	Zn(C ₂ H ₅) ₂ -2CH ₃ OH	トルエン	30	0	—
20 ^{c)}	Zn(C ₂ H ₅) ₂ -2CH ₃ OH	トルエン	80	28.4	0.020

a) メタノール不溶部

b) ベンゼン中, 30°C, $c=0.5$ (g/dl)における還元粘度

c) プロピレンオキシド-無水フタル酸系, 7日間の重合結果

結果を表4に示した。ジエチル亜鉛-水系触媒は30°Cにおいてプロピレンオキシドをよく単独重合させることがわかっているが¹²⁾、酸無水物とプロピレンオキシドとの共重合のためには上記触媒系は30°Cでは不活性であって80°Cに加熱することによりはじめて有効となった。一方、ジエチル亜鉛単独では80°Cにおいてもプロピレンオキシドの単独重合をひきおこすことができないのかかわらず、酸無水物とプロピレンオキシドの共重合においてはジエチル亜鉛単独で、30°C, 80°Cともに活性であった。

重合機構の詳細は不明であるが、以上の結果から考えて、プロピレンオキシドの単独重合と酸無水物との共重合の場合とでは、活性種あるいは活性種の生成反応が異なっているものであろうと想像される。機構の詳細については現在検討中である。

つぎに著者は、このような交互共重合に不斉触媒を適用することにより不斉選択重合の可能性について検討した。プロピレンオキシドや α -アミノ酸NCAなど不斉炭素原子をもつ環状モノマーについて不斉の触媒を用いることにより、光学活性ポリマーの得られるいわゆる不斉重合についてはすでに著者らその他の報告がある。ここでは共重合における不斉重合の可能性をしらべるため、酸無水物とプロピレンオキシドの共重合をとりあげた。これは新しいタイプの不斉重合の試みという意味においても興味があるものと思われる。

表5 ジエチル亜鉛-(+)-ボルネオール系触媒による3-フェニル-4^{a)}-テトラヒドロ無水フタル酸とプロピレンオキシドとの共重合表5 不斉触媒によるプロピレンオキシドと3-フェニル-4^{a)}-テトラヒドロ無水フタル酸との共重合

不斉触媒：ジエチル亜鉛-(+)-ボルネオール (1/2) 系, プロピレンオキシド/酸無水物 (mol 比)=1/1, 触媒量 2 mol% 対全モノマー, 80°Cの重合結果, 比旋光度の測定はクロロホルム中, 20~25°C, $l=1$ dm

No.	プロピレ ンオキシ ド (g)	酸無水物 (g)	溶媒	重合時間 (hr)	ポリマー 収率 ^{a)} (%)	$\eta_{sp}/c^{b)}$ (dl/g)	ポリマー の $[\alpha]_D$
1	8.7	34.2	トルエン	3	2.3	—	+1.6
2	8.7	34.2	トルエン	24	33.8	0.020	+2.0
3	8.7	34.2	トルエン	48	28.0	0.045	+0.5
4	8.7	34.2	トルエン	108	49.9	0.081	+2.9
5	17.4	68.4	ベンゼン	3	10.0	0.040	+0.7
6	17.4	68.4	ベンゼン	12	31.4	0.044	+1.0

a) 10°C メタノール不溶部, No.3 は 30°C メタノール不溶部

b) クロロホルム中, 30°C, $c=0.5$ (g/dl)における還元粘度

図2 3-フェニル-4-ヒドロ無水フタル酸とプロピレンオキシドとの共重合体の赤外吸収スペクトル

合結果をまとめた。生成コポリマーは赤外吸収スペクトル(図2)から 1730 cm^{-1} にエステルのカルボニル ($\text{C}=\text{O}$) 基, 1190 cm^{-1} 付近, および 1080 cm^{-1} 付近にエステル ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 基による吸収が認められるため, ポリエステルに近い構造をもっと考えられるが, クロロホルム中で (+) の旋光度を示した。しかし, 分子量が小さいため観測された旋光度の中にはポリマー末端の光学活性残基にもとづく光学活性の寄与が大きいかもしれないという危険がある。

そこで著者らはポリマーを加水分解し, 遊離の酸とグリコール(パラニトロベンゾエートとして)を回収しその旋光度を測定した。また未反応のプロピレンオキシド, 未反応酸無水物(モノメチルエステルとして)を回収しその旋光度を測定した。結果を表6に示した。

ジエチル亜鉛-(+) ボルネオール系触媒により得られたコポリ

マーはクロロホルム中で (+) の旋光度を示したが, このコポリマーをジオキサン中で加水分解して得られた遊離の酸は (-) の旋光度を示した。また, 未反応酸無水物はモノメチルエステルとして回収したが, これは (+) の旋光度を示した。一方, ポリマーを加水分解して得られるプロピレングリコールをパラニトロベンゾエートとして単離したが, これは $400\sim 700\text{ m}\mu$ の範囲で実験誤差内で旋光度をもたなかった。また未反応のプロピレンオキシドの旋光度もゼロであった。これらの事実から, 酸無水物成分には不斉選択がおこっているが, プロピレンオキシド成分には選択がおこらなかったことが明白である。

この事実はプロピレンオキシドの単独重合の際の不斉選択重合と考えあわ

表6 回収モノマーおよびポリマー加水分解生成物の比旋光度の測定結果

20~25°C, $l=1\text{ dm}$, 0.5 dm における測定結果

No.	ポリマー ^{a)} (クロロホルム中)	未反応酸無水物(モノメチルエステルとして回収) (ジオキサン中)	未反応プロピレンオキシド	ポリマーを分解して得られたジカルボン酸(エタノール中)	ポリマーを分解して得られたプロピレングリコール(パラニトロベンゾエートとして回収) (クロロホルム中)
3	+0.5	+0.2~+0.3	—	-0.5~-0.7	—
4	+2.9	+1.4~+1.7	—	-0.4~-0.5	—
5	+0.7	—	0 ± 0.05	—	—
6	+1.0	+0.3~+0.4	—	-0.3~-0.4	0 ± 0.01

a) 測定誤差 $\pm 0.1\sim 0.2^\circ$

せると興味深い。すなわち, プロピレンオキシドの不斉選択重合においては立体規制はポリマー末端の立体構造の影響をうけず, 触媒の立体構造そのものの影響をつよくうけることが著者らにより指摘されている¹³⁾。ここに報告した酸無水物とプロピレンオキ

図3 ジカルボン酸の赤外吸収スペクトル

1: モノマーを分解して調製した標品, 2: ポリマーを分解した後得られたもの

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

図4 プロピレングリコールパラニトロベンゾエートの赤外吸収スペクトル

1: プロピレングリコールとパラニトロ塩化ベンゾイルから調製した標品, 2: ポリマーを分解して得られたもの

シドの共重合においては酸無水物成分の不斉選択は起こるが、プロピレンオキシドの不斉選択は起こらない。このことは酸無水物の不斉選択に対して、そのすぐ前のユニットであるプロピレンオキシド成分の立体構造は何等の寄与をも及ぼしていないことを示すものである。すなわち、この場合にも、酸無水物に対する立体規制が触媒種自身の立体構造によって行なわれる触媒規制型の機構が当てはまるものと思われる*2。

最後に、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。

*2 得られた結果を説明するためのもう一つの考え方として、ペナルティメイトユニットの酸成分の立体構造の影響でつきに入ってくる酸無水物の不斉選択のされ方がきまるという考えもできるが、ペナルティメイトユニットは活性中心から遠いと考えられるため、立体的に影響を及ぼす可能性は少ないであろう。

ジシクロペンタジエンの配位重合*1

(昭和40年11月2日受理)

高田 純・大津 隆行・井本 稔*2

ジシクロペンタジエンの重合を $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$, $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_3$, $\text{AlEt}_2\text{Cl-TiCl}_4$, $\text{ZnEt}_2\text{-TiCl}_4$ およびその他の配位触媒の存在下でおこない、トルエン可溶性（分子量 1000~1200）ならびに不溶性のポリマーを得た。 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ 系触媒では Al/Ti モル比が増加するにしたがい、ノルボルネンの配位触媒重合と同様開環重合性が増加し、一方シクロペンテン環内二重結合の関与による架橋ポリマーの生成が認められた。ポリマー中の二重結合量は赤外吸収スペクトルにより推定し、ジシクロペンタジエンポリマー中の構造中に開環ユニットが存在することを明らかにした。 $\text{AlEt}_2\text{Cl-TiCl}_4$ 触媒ではトルエン不溶ポリマーは生成せず、収量も 60~90% に達するが開環性は小さい。その他の触媒系ではポリマーの生成は少なく、ノルボルネンの重合性との類似性が認められた。

1 緒 言

1960年に Truett ら¹⁾はノルボルネン（ビシクロ[2,2,1]ヘプテン-2）が、Ziegler 型触媒による重合で二重結合の開裂によるビニレン型の重合（1）と同時に開環型重合（2）が起こっていることを見出した（図1）。この両型式の重合のおこり易さを生成ポリマーの赤外吸収スペクトル、ならびにオゾン酸化によるシクロペンタンジカルボン酸の生成量によって定量をおこなっている。その後古川ら²⁾によって、ノルボルネンの Ziegler 型触媒による重合でアミン類のような求核試薬添加により開環重合性が増大

ノルボルネンの重合

DCP の重合

図1 ノルボルネンおよび DCP の重合形式

*1 本報を「ビニル重合（第142報）」とする。

*2 Atsumu TAKATA, Takayuki OTSU, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部：大阪市住吉区杉本町。

1) W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Lobinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2337 (1960).

2) 辻野, 三枝, 小林, 古川, 工化, 67, 1961 (1964).