アニオン重合の最近の話題

山下雄也*・横田健二*

Recent Problems on Anionic Polymerization.

Yuya YAMASHITA, Kenji YOKOTA

I. イオン重合の反応種

最近立体規則性重合の発展に伴ってイオン重合における対イオンの役割が論議の焦点となっている。Natta による α -オレフィンの立体規則性重合では不均一な固体触媒表面への配向によって立体規制が行われるが、共役ジェンや極性モノマーでは均一系の可溶性触媒でも立体規則性ポリマーが得られることがわかってきて、対イオンの存在がモノマーの送りこみ方を支配することが認められてきた。このようにイオン重合の特徴は生長末端に対イオンが存在することにあるので、その遷移状態を解明することは重合の本質を理解するのに最も必要であると考えられる。最近これらの厳密な理論に必要な生長反応速度がアニオン重合では Szwarc らによって、カチオン重合では Pepper および岡村研究室によって直接測定されるようになったので、ここではアニオン重合を中心に考えてみたい。

生長反応速度の測定に際しての基本的な問題を取りあげてみると、まず第一に測定条件が生長の真の定常状態を取り扱っているかどうかという問題がある。たとえば Worsfold, Bywater はベンゼン中ブチルリチウム触媒によるスチレンの重合を詳細に研究している¹⁾。この問題は従来多くの研究者によってまちまちの結果が得られ、モノマー濃度、触媒濃度に関する次数が一定していない²⁾。この原因は開始反応がおそいことと反応種の割合に帰せられる。

開始反応によるポリスチレンアニオンの生成を UV で追跡すると定常状態に達するのはかなりおそく、開始剤濃度 0.1 M 以上では生長反応のみをきり離して扱うのは無理なことがわかった。すなわち触媒 BuLi は 6 量体

にも会合していて、これから解離したフリーの BuLi 単量体のみが反応するので、開始速度は生長速度の数百分の一になり定常状態の取り扱いができなくなる。これは特別な場合であろうが、定常状態の仮定は必ず考慮に入れる必要がある。

第二にイオン重合の反応種について論ずる場合にしばしば用いられる方法は電気伝導度の測定と kinetic order の測定であるが、電気伝導度の測定にかかるのはフリーイオンないしトリプルイオンがどの位あるかということなので、フリーイオンがあってもそれが直接反応種と結びつくとは限らない。また重合速度におよぼす触媒濃度の次数から 1 次に比例すればイオン対生長が、1/2 次に比例すればフリーイオン生長が推定されているが、これにはつぎの前提が必要である。

生長イオン対 P_i とイオン対ダイマー $(P_i)_2$ とフリーイオン F_i の平衡にある場合を考えると、生長速度は次式で表わされ、species の間に次の平衡がなり立つ。

$$-\frac{d l_n M}{dt} = k_1[(P_i)_2] + k_2 P_i + k_3 F_i$$

$$K_1 = \frac{[P_i]^2}{[(P_i)_2]}, \quad K_2 = \frac{[F_i]^2}{[P_i]}$$

これを解くと $(P_i)_2$ が主成分の場合には

$$-\frac{d l_n M}{dt} = k_1[(P_i)_2] + k_2 K_1^{1/2}[(P_i)_2]^{1/2} + K_3 K_2^{1/2} K_1^{1/4}[(P_i)_2]^{1/4}$$

同様に P_i が主だと

$$= k_1 K_1 [P_i]^2 + k_2 [P_i] + k_3 K_2^{1/2} [P_i]^{1/2}$$

F_i が主だと

$$= k_1 K_1 K_2^2 [F_i]^4 + k_2 K_2 [F_i]^2 + k_3 F_i$$

これをまとめると開始剤濃度 (= 生長末端濃度) に関する次数は表 1 のようになる。したがって kinetic order が 1 次だからイオン対、1/2 次だからフリーイオンによ

* 名古屋大学工学部 (名古屋市千種区不老町)

表1 開始剤濃度に対する次数

active species predominant species	$(P_i)_2$	P_i	F_i
$(P_i)_2$	1	1/2	1/4
P_i	2	1	1/2
F_i	4	2	1

る生長と結論できるのはイオン対が predominant の場合に限られる。もう一つの重要なことは active species = predominant species でない限り、生長速度定数 k_p には解離平衡定数 K が含まれることである。

Worsfold, Bywater ら¹⁾のベンゼン中ブチリチウム触媒でのスチレンの重合速度は

$$-\frac{dM}{dt} = k_2[M^-]^{1/2}[M]$$

活性化エネルギー 14.3 kcal/mol

生長速度はアニオン濃度の1/2次に比例するがフリーイオンというわけではなく、このような条件でフリーイオンはほとんど存在しないと考えられる³⁾、フリーイオンへの解離エネルギーを考えても妥当でない。この場合の重合スキームは

イオン対ダイマーが predominant な系でイオン対が active species であると結論され、生長反応にはイオン対ダイマーの解離熱 (約 10 kcal/mol) ΔH_{diss} が含まれている。

$$\Delta H = \Delta H_{diss} + \Delta H^\ddagger = 14.3 \text{ kcal/mol}$$

ブタジエンのベンゼン中 Li 触媒による重合でも同様な 1/2 次式が得られている²⁶⁾。

このような平衡の存在は必ずしもイオン対の会合や解離に限るわけではない。たとえば共有結合のイオン化平衡を考えてみてもよい。

Lichtin らは液体 SO_2 中の Ar_3CCl の電気伝導度の測定から K' よりも K の値が Ar の構造にいちじるしく違いきょうされることを認めている⁹⁾。したがってアルカリ金属触媒によるスチレンやジェンの重合で Tobolsky 以来広く認められているイオン性的変化⁵⁾は Orr⁶⁾のように平衡 K に帰することもできようし、 K が余り大きくなければ実測される速度は K を含むことになる。(図1)

また Li によるジェンの重合が環状コンプレックスを通して立体規則的に進むのであれば⁹⁾、反応速度にはキレート生成定数 K_c を含むわけで、極性ビニルモノマー

	開始剤	溶媒	1:1モノマー組成からのコポリマー中の St%	ポリイソブレン中の 1.4 付加 %
A	Li, BuLi	THF	80	30
B	Na	THF	80	32
C	Na	Et ₂ O	75	36
D	BuLi	Me ₂ S	75	36
E	Li, BuLi	Et ₂ O	68	51
F	Na	炭化水素	66	45
G	Li	Et ₃ N	60	52
H	BuLi	Bu ₂ S	50	62
J	BuLi	Ph ₂ S	30	82
I	Li, BuLi	炭化水素	16	95

図1 アルカリ金属触媒によるイソブレンの重合とスチレン-イソブレン共重合における溶媒のえききょう

のアニオン重合ではこのような可能性も強い。Brändström はアセト酢酸エチルのアルキル化はメタノール中では対イオンによらないフリーイオン機構で進むが、*t*-ブタノール中ではイオン対キレート機構で進むと考え、左のような中間体を通る反応速度が対イオンのイオン半径の逆数に比例することを認めた⁷⁾。エノラートアニオンの反応がこのようなキレート中間体を通ることは他の研究者によっても広く承認されていて、反応の律速段階はキレートの分解である⁸⁾。

溶媒和イオン対の問題も同様である。Bywater, Worsfold はベンゼン中ブチリチウム触媒によるスチレンの重合にテトラヒドロフラン (THF) を添加して図2のような速度の増加を認め、生長速度が $St^1 BuLi^1$ であらわされることからイオン対ダイマーは解離してゆき、イオン対よりも反応性の劣った溶媒和イオン対による生長であると結論している⁹⁾。つぎのスキームを考える。

図 2 ペンゼン中ブチルリチウム触媒によるスチレンの重合速度, THF 添加のえきよう (30°C)

全速度は

$$-\frac{d \ln M}{dt} = k_1[P_i] + k_2[P_i \cdot \text{THF}] + k_3[P_i \cdot 2 \text{THF}]$$

[THF] 添加量少ないときは $[P_i \cdot 2 \text{THF}]$ の生成と生長を無視して,

$$= k_1 K_1^{1/2} (P_i)_2^{1/2} + k_2 K_1^{1/2} k_2 [(P_i)_2]^{1/2} [\text{THF}]$$

$$= \left[\frac{\text{BuLi}}{2} \right]^{1/2} (k_i + k_{ii} [\text{THF}])$$

すなわち predominant species は $(P_i)_2$ で, 生長は $P_i \cdot \text{THF}$ で起る。[THF] 添加量多いときは $(P_i)_2$ および P_i による生長を無視して,

$$= \frac{k_2}{K_3 [\text{THF}]} [P_i \cdot 2 \text{THF}] + k_3 [P_i \cdot 2 \text{THF}]$$

$$= [\text{BuLi}] (k_{iii} + k_{iv} / [\text{THF}])$$

すなわち predominant species は $P_i \cdot 2 \text{THF}$ で生長は $P_i \cdot \text{THF}$ と $P_i \cdot 2 \text{THF}$ で起る。各 species による生長の割合を表 2 に示す。この場合 $P_i \cdot 2 \text{THF}$ による重合

表 2 スチレンのアニオン重合における反応種
ペンゼン溶液, THF 添加, nBuLi 触媒

BuLi mol/l	THF mol/l	$\frac{10^3 k_3}{[P_i \cdot 2 \text{THF}]}$	$\frac{10^3 k_2}{[P_i \cdot \text{THF}]}$	$10^3 k_1 [P_i]$
1.20×10^{-3}	3.24×10^{-3}	1.35	10.4	1.1
1.14	6.66	3.15	11.9	0.6
1.09	10.4	3.67	8.84	0.27
1.22	19.8	4.31	5.46	0.11
1.18	39.7	4.19	2.65	0
0.98	70.7	3.48	1.23	0
0.96	102.0	3.41	0.84	0

の活性化エネルギーは 10.4 kcal である。

ここでイオン重合の反応種を考えるには溶媒和のえい

きょうが最も問題になるので, 低分子反子応のデータをふりかえてみたい。この点については石井教授の詳細な紹介があるので参照されたい¹⁰⁾。イオン反応の速度が濃厚溶液で低下する原因を負の塩類効果と考えるのが普通であるが, Acree は 50 年も前に次式を提案し濃厚溶液においてはフリーイオンへの解離度が減少するためフリーイオンによる早い反応の寄与が少なくなると説明している¹¹⁾。

$$k = \alpha k_i + (1 - \alpha) k_m$$

α : イオン対の解離度
 k_i : フリーイオンの反応
 k_m : イオン対の反応

たとえば $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OM} \rightarrow \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{MI}$ の反応で電気伝導度の測定による解離度から計算した結果 k_i は k_m より数倍~10 倍大きく, 対イオンの種類と無関係に一定であり, k_m は対イオンによって変化する事が分った。

この考えは最近多くの著者によってとりあげられ, アルコールや水中の反応では濃度が余り大きくない限りフリーイオンの寄与が圧倒的であることがたしかめられてきた¹²⁾。アルコールや水のようないわゆる protic solvent 中では水素結合によるアニオンの強い溶媒和によってフリーイオンへの解離が促進される。

Gee らはエポキシ化合物の重合の動力学を詳細に研究し, エチレンオキシドの RONA 解媒による重合がメタノール中ではフリーイオンによる生長が圧倒的であるが, イオン化力の少ないジオキサン中ではイオン対による生長であると結論している¹³⁾。

またアセトンのような aprotic solvent 中でもイオン双極子相互作用によるカチオンの強い溶媒和によってフリーイオンへの解離が促進され, フリーイオンによる反応が主である¹⁴⁾。Winstein らの研究は特に興味深い。aprotic solvent でも特に双極子能率の大きいアセトン, ジメチルホルムアミド, ニトロベンゼン, アセトニトリルなどの溶媒はアニオンには溶媒和しにくく, いわゆる裸のアニオンとして反応性を増すが¹⁵⁾, 分極した大きいアニオンを溶媒和で安定化しやすいので, 遷移状態のエネルギーを低下して律速段階を変えることが考えられる¹⁶⁾。事実二, 三の場合に specific solvated complex の存在が証明されている¹⁷⁾。S_N2 のアルキル化のような反応は DMF 中ではメタノール中の反応の $10^6 \sim 10^9$ 倍も早くなるが, この原因を上のように考えると, dipolar aprotic solvent 中のアニオン重合の場合にも溶媒和平衡の存在を考えるべきかもしれない。

aprotic solvent で双極子能率のやや小さいエーテル, ジオキサン, ピリジン, THF などでも同様にカチオンに強く溶媒和して裸のアニオンの反応性を増すが, イオ

ン化力は小さい。このよな溶媒中では溶媒和イオン対による重合を考えるのが妥当であろう。これと反対に液体 SO_2 はアニオンに溶媒和してイオン化を促進し、裸のカチオンを生成する点で特異的な溶媒である¹⁸⁾。

さらにハロゲン化炭化水素や炭化水素中ではイオン化力は非常に小さいからむしろイオン対の会合体が存在するであろう。Hughes, Ingold はベンゼン中のアンモニウム塩の電気伝導度を測定して、 10^{-4} mol/l 以下ではフリーイオンが、以上ではトリプルイオンが少しは存在するが、大部分はイオン対として存在することを明らかにした¹⁹⁾。特に Hill らはカルバニオン、エノラートアニオン、アルコキシドアニオンがエーテル中で全くフリーイオンとして存在せず、イオン対会合体として存在することを明らかにし²⁰⁾、反応はイオン対への解離によって始まることも知られている²¹⁾。

また溶媒和イオン対の反応にしても $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応について Winstein は intimate ion pair と solvent separated ion pair を区別し、後者が反応にあずかると考えている²²⁾、

Hughes, Ingold は 4 重極転位を律速段階とする多段階反応を考えているように²³⁾、

イオン重合の遷移状態にしても単に左図であらわされる

よりは複雑なことが予想される。

最近 Szwarc らはアニオン末端に対するモノマーの早い付加速度

を測定するため capillary flow technique を用いて 1 sec に 5 点も測定することに成功し、生長反応の絶対速度を求めている。(表 3²⁴⁾) この場合溶媒和イオン対による生長で、対カチオンは強く溶媒和されているので対カチオンを変えても速度は余りいちじるしくは変わらないが、アニオン末端が分極した構造で溶媒和が大きくなるといちじるしく反応性が低下することが分る。スチレンの場合に報告されている生長反応の Ap は 4×10^3 で、ラジカル重合の値 4.5×10^6 に比しいちじるしく小さい。Dainton は遷移状態でモノマーの介入により対イオンが離れて溶媒和が多くなると考えているし、Szwarc は遷

移状態における対イオンお

よびその溶媒和殻の固定化

を考え、左の形を記してい

る。活性化エネルギーも THF 中では 1.0 kcal/mol で Gee の値 9.2 kcal/mol (ナフタリン Na, ジオキサン中 Ap は通常の値) や Bywater の値 10.4 kcal/mol (BuLi, THF 中 $P_i \cdot 2 \text{ THF}$ による生長) にくらべて小さい。このことは興味ある事実であるが、Szwarc の説明では THF 中でつぎの平衡があるとして生長反応が平衡定数を含むとしている。

律速段階の前にこのような平衡があれば $E_p = 4H_{\text{as}} + E_r$ であらわされ、 $4H_{\text{as}}$ は負と考えられるので E_p はみかけ上小さくなるわけである。

イオン重合はしばしば低温で行われるからラジカル重

表 3 アニオン重合の生長速度定数 $l/\text{mol} \cdot \text{sec}$

25°C, THF 溶液

生 長 末 端	モノマー	k_p	生 長 末 端	モノマー	k_p
$\text{St}^- \text{Li}^+$	St	600	$\text{St}^- \text{Na}^+$	$\beta\text{-MeSt}$	18
" Na^+	"	550	"	$\alpha\text{-MeSt}$	26
" K^+	"	375	"	2,4-Me ₂ St	160
" Cs^+	"	125	"	$p\text{-MeSt}$	180
$p\text{-MeSt}^- \text{Na}^+$	"	1,000	"	$o\text{-MeSt}$	330
$\alpha\text{-MeSt}^- \text{K}^+$	"	1,500	"	1,1-diphenylethylene	350
" Na^+	"	800	"	St	550
1,1-diphenylethylene Na^-	"	1	"	2-vinylpyridine	>30,000
2-vinylpyridine Na^+	"	very slow	$\alpha\text{-MeSt}^- \text{Na}^+$	αMeSt	2.5
			$p\text{-MeSt}^- \text{Na}^+$	$p\text{MeSt}$	220
			2-vinylpyridine	2-vinylpyridine	3,500

合より活性化エネルギーも小さく生長速度も大きいだろうという予想は余り当たらない。実際測定された k_p はラジカル重合の 30 倍程度で、アニオン重合が早いのは生長末端濃度が 10^{-2} mol/l とラジカル重合の 10^{-7} mol/l より大きいことに基いている。

表 4 アニオン重合の生長速度定数
29°C ベンゼン溶液

生長末端	モノマー	k_p l/mol. sec.	相対反応性
St ⁻ Li ⁺	St	0.05~0.09	$r_{st}=0.06$
"	But	1.05~1.4	
But ⁻ Li ⁺	St	0.003~0.007	$r_{but}=3$
"	But	0.013~0.022	

これに対して炭化水素中の重合ではイオン対会合体やキレートコンプレックスが考えられ、反応速度をくらべることは余り意味がない。表 4⁽⁶⁾。

さらに生成ポリマーの立体規則性もイオン重合の反応種をたしかめる手がかりとなる。たとえばスチレンが、isotactic の結晶性ポリマーを生ずる条件はトリフェニルナトリウム-ヘキサン、アミルナトリウム-炭化水素、Alfin 触媒といった不溶性の固体触媒⁽⁷⁾か、均一系では n -BuLi-ヘプタン (-5°C 以下) ベンゼン (-25°C 以下) に限られ、 n -BuLi で高温ないしエーテルの添加や sec -BuLi, t -BuLi の場合には atactic になる⁽⁸⁾。このことは重合の

おそいことと合せて対イオンの会合を示唆するもので、古川らの multi coordination centered mechanism のような考え方が有力であろう⁽⁹⁾。ラジカル重合では低温で syndiotactic なポリマーを生成することから考えて、イオン重合でも低温で syndiotactic になる場合にフリーイオン機構が考えられているが、そのような重合条件でフリーイオンへの解離が確認されていないので現在の段階ではまだ結論は下せないようである。最後にイオン重合の反応種については東村の貴重な総説⁽¹⁰⁾によるところが多いので参照されたい。

II. Ambident Anion と転位重合

最近著者の研究室で Natta らの報告⁽¹¹⁾に従いジメチルケテンのアニオン重合を行い興味ある結果を得ているが、特にアニオン重合の機構について参考となるので結果の一部を図 3, 4 にかかげる⁽¹²⁾。ジメチルケテンは低温で容易にアニオン重合を行い、触媒、溶媒によって 3 種類のポリマーの混合物 (共重合物) を与え、IR によって定量が可能である。この重合型式はジメチルケテンの分極から考えてつぎのスキームが与えられ、成長末端はカルバニオンとエノラートアニオンの共鳴形 (ambident anion) で、C⁻ で反応するか O⁻ で反応するかによって異なったポリマーになる⁽¹²⁾。

AmNa 触媒 -78°C ○トルエン △DMF

図 3 ジメチルケテンのアニオン重合における触媒濃度と溶媒のえいきょう

図 4 ジメチルケテンのアニオン重合における有機金属触媒のえいきょう

重合結果を結論的に記すとつぎのようである。

- (1) Na, K 系の触媒 (Na-C₁₀H₈, AmNa, NaCN, K₂-(φ₂CO), KCN) はトルエンや THF 中ではポリステルを生成しやすいが, DMF や DMSO 中ではポリアセタールとポリエステルが生成しやすい。
- (2) Li, Mg, Al 系の触媒 (BuLi, BuMgBr, Et₃Al, Et₂AlCl) はトルエン中ではポリエステルと共にポリケトンも生成する。
- (3) ZnEt₂, BuLi-ZnEt₂ はトルエン中でポリエステルを生成する。
- (4) 重合温度のえいきょうは少ないが, 触媒濃度のえいきょうはいちじるしく, いずれも低濃度でポリアセタールが多くなる。(図 3)
- (5) Li, Mg 系触媒は原料ハロゲン化アルキル (RX) の構造が大きくえいきょうし, R および X が bulky なほどポリエステルが減少してポリケトンが増加する。(図 4)

このように二様の反応性を持つアニオンがどちらで反応するかの説明としては従来イオン対の解離度, 溶媒和

の状態, イオンの配位能力, 反応物の分極程度が関係すると考えられているので, 低分子の反応例をあげることにする。

フェノレートアニオンのアルキル化が最も詳細に研究されていて³⁴⁾, polar solvent 中では O-アルキル化が優先するが, non polar solvent 中では C-アルキル化が起ってくる。二, 三の例を表 5 に示す。

O-アルキル化は DMF, MeOH のような極性溶媒中で, 対イオンが Na⁺ や K⁺ よりも Bu₄N⁺ のときに, 濃度が希薄なほど起りやすいので, フリーイオンのだと考えられる。

Ambident Anion の例は他にも多い³⁵⁾。

表 5 フェノレートのアルキル化

フェノレート	ハロゲン化アルキル	溶媒	O-アルキル化%	C-アルキル化%
C ₆ H ₅ CH ₂ Br	DMF	97	0
"	"	THF	60	36
"	"	MeOH	57	34
"	"	H ₂ O	10	54
"	"	CF ₃ CH ₂ OH	7	85
CH ₂ =CHCH ₂ Br	Et ₂ O	40	54
"	"	MeOCH ₂ CH ₂ OMe	99	0
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	C ₆ H ₅ CH ₃	71	16
"	"	EtOH	7	80
"	"	THF	0.5	48

電気陰性度の大きい原子で反応する場合
はいつも対イオンの種類, 溶媒の極性,
溶液の濃度がフリーイオンの生成に有利
な場合であり, 電気陰性度の小さい原子
で反応する場合はいつもこれらの要因が
イオン対が多い系でキレートを生じしや
すい場合である。したがって具体的な機
構に異論³⁶⁾はあるにしても傾向だけは明
らかである。またエノレートイオンは先

に述べたように会合しやすく、キレートを作りやすいことも知られている^{6,77,20)}。

このような観点からジメチルケテンの重合結果を見ると、ポリアセタールの生成は電気陰性度の大きいOで反応する場合で、フリーイオンを生成しやすい極性溶媒、希薄溶液で促進され、アンモニウム塩の添加で促進され共通イオンの添加で抑制されることと共に、放射線重合でポリアセタールしかできないこともすべてフリーイオンの機構を考えるのは無理ではないであろう。またポリ

が考えられる。

ポリエステル生成機構はこれだけでは分らないにしても、ポリアセタールの生成反応と kinetic order を異にすることから (図3) イオン対的なものであろう。特に図4の結果はポリエステル生成に對イオンの bulkiness がえいきょうすることを示し、LiやMg系触媒の対イオンはハロゲン化アルキルのRおよびXを含む複雑な会合体であることを示唆するものであろう。これは後にMMAの重合でもふれるようにグリニヤール試薬の反応機構と一致する。

ジメチルケテンがアルデヒド、ケトン、ギ酸エステルと交互共重合体を生成することも Natta によって見出され、つぎのようなキレート機構が与えられている³⁷⁾。

この機構はまだ想像の域を出ないにしても上の単独重合のポリエステル生成機構と関連するもので、キレートコンプレックスを中間体とすることには異論がないであろう。いずれにしてもこれらの研究はアニオン重合の反応種について有力な知見を与えるものといえる。

イソシヤナートの重合も ambident anion を通るので二つの型式が考えられるが、

Shashowa の NaCN/DMF 系³⁸⁾も Natta³⁹⁾ の EtLi/トルエン系も結晶性のちがいはとも角、いずれも N⁻ で生長した 1-Nylon しか得られていない。

最近発表されたアレンの重合では電子密度の低い末端炭素に攻撃が起っている。

生成物に vinyl 型, cis 型の二重結合が検出されるので上のような転位重合が提案されている⁴⁰⁾。

転位重合で最も有名なのは Breslow らによって見出されたアクリルアミドの水素転位重合(H重合)である⁴¹⁾。

アクリルアミドのアニオン重合物が加水分解によって定量的に β-アラニンを生成することからアミドの水素が α 炭素に転位して重合したと考えられ 3-Nylon の構造が与えられた。触媒はアルカリ金属アルコキシド以外にアルカリ土類金属のアルコキシド、グリニヤール試薬、ブチルリチウム、金属ナトリウムなども用いられ、溶媒はキシレン、クロルベンゼン、ピリジンなどのほか重合度は低い。ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミドを用いることもできる。重合機構はまだ不明の点も多いが、緒方は 1.4 付加を提案している⁴²⁾。

アクリルアミド類似のモノマーについてはメタクリルアミドの水素転位重合が証明されているだけであるが⁴²⁾ Breslow らはクロトンアミド、ビニルスルホンアミド、アクロレインオキシムなどのアニオン重合を検討して低重合物が生成するとのみ報告しているので今後の検討が待たれる。不飽和ケトン、アルデヒドの重合でも、たとえばアクロレイン、メタアクロレインのアニオン重合で 1.2 付加の他にエノラート共鳴による 1.4 付加もあるとされているし、Butler はイソプロピルビニルケテンの

H 重合を報告している。著者もメチルビニルケトンのアニオン重合物を Schmidt 反応後加水分解して γ -アミノラク酸を検出したが、このように連鎖移動の大きい系ではまだこれだけで水素転位の証明にはならないものと思われる⁴³⁾。

さらに興味深いのはプロピレン、イソブチレン、スチレンの水素転位重合が伝えられていることである⁴⁴⁾。

カチオン重合でも Kennedy らが 3-メチルブテン-1 の水素転位重合を報告している⁴⁵⁾が、この場合は第3級カルボニウムイオンの安定性が水素転位の推進力となっている。

III. Microtacticity と Block character

立体規則性高分子の発展以来高分子の立体構造を isot, synd および atact に分けて表現することが行われている。しかしわれわれが isot ポリマーという場合には必ずしも 100% isot をさしているわけではないので isot % が重要な意味があるが、ポリマーの characterization にはこれだけでは不十分である。モノマー単位における *l-l* または *d-d* の連なりを isot, *d-l* または *l-d* の連なりを synd というわけであるが、単に isot 50%, synd 50% のポリマーといっても $-\text{d} \text{d} \text{d} \text{d} \cdots \text{d} \text{l} \text{d} \text{l} \cdots$ のような isot と synd のブロックポリマーもあるし $-\text{d} \text{l} \text{d} \text{l} \text{d} \text{l} \text{d} \text{l} \cdots$ という規則正しい構造もあるし、また完全に atact な $-\text{d} \text{l} \text{d} \text{d} \text{d} \text{l} \text{l} \text{l} \cdots$ という構造もある。実用上重要なポリマーの物性は結晶化と関連して isot または synd の sequence がどの程度連なっているかということで支配されるので、このような観点からポリマーの構造をあらわすのに Microtacticity という言葉が用いられるようになった。このことは同時に高分子合成の問題として重合方法

を評価するもう一つの因子を導入したことになる。Microtacticity については田所の詳しい紹介⁴⁶⁾があるので、ここではメタクリル酸メチル (MMA) の重合における高分解能核磁気共鳴 (NMR) による解析を中心にとりあげたい。

MMA は重合方法によって synd, isot, atact, stereo-block の4種のポリマーが得られるが、これらの構造のちがいが NMR によって明瞭に区別できることが西岡⁴⁷⁾, Johnsen⁴⁸⁾, Bovey⁴⁹⁾ により独立に見出された。代表的なスペクトルを図5に示す。CH₂ メチレン基は

図5 ポリメタクリル酸メチルの高分解能核磁気共鳴スペクトル
2% CHCl₃ 溶液 120°C

synd では対称位置のため1本のピークであるが, isot では非対称のため2個のプロトンが同等でなくなり, さらに I-I 結合によって4本に分裂するのでこの相対面積から isot と synd の割合すなわち I_0 , S_0 が測定される。 $I_0 + S_0 = 1$, CH₃ メチル基は強い磁気異方性を持つカルボニル基との関係で isot では1本であるが isot-synd 混合系では3本に分裂する。すなわちモノマー単位3個の triad を考える。

両隣りのモノマーがいずれも isot または synd にある場合と, 片方が isot で片方が synd の場合 (hetero) との

3種に分れ、この面積比から割合が分る。ポリマーが100% I^* や100% S^* なら純粹に isot または synd であるが、isot の連鎖が synd に変る時は必ず H^* の単位があらわれるので、 H^* が多いほど sequence は交替しやすく、 H^* が少ないほど sequence が長く stereoblock になる。したがって NMR の I^* , S^* , H^* を用いれば sequence 分布を含めてポリマーの characterization が可能である。

今かりにポリマーの生長が末端構造のみで支配されると考え、成長末端と同じ配置でモノマーが付加する確率を Bovey に従い⁴⁹⁾ σ であらわすと、定義より

$$I^* = \sigma^2, S^* = (1-\sigma)^2, H^* = 1 - I^* - S^* = 2(\sigma - \sigma^2)$$

これをプロットすると図6のようになる。事実ラジカル重合物はすべてこの曲線上にのり、生長確率は末端基のみで定まる。ラジカル重合の結果は図7に示すように低

図6 生長確率が末端基のみで支配される場合のマイクロタクティシティ

図7 MMA のラジカル重合におけるマイクロタクティシティ

温ほど synd が多く、高温では $\sigma \rightarrow 0.5$ のランダムに近づくことが分り⁵⁰⁾, $\sigma/1-\sigma$ すなわち $k_{\text{isot}}/k_{\text{synd}}$ の Arrhenius プロットから $4H_{\text{isot}} - 4H_{\text{synd}} = 775$ or 1380 cal, $4S_{\text{isot}} - 4S_{\text{synd}} = 0$ e.u. と計算されるので⁵⁰⁾, 末端構造の dipole repulsion が支配的なことと、 H^* が多いのでブロック性が小さいことがわかる。

Bovey は MMA のアニオン重合では図6の曲線に乗らないことを確かめ、アニオン重合での反応性は生長末端の構造のみでなく、その前のポリマー鎖もいきよ

すると考えた。この考えは Kern⁵¹⁾ および Miller⁵²⁾ によって詳細に展開されている。Kern らに従いポリマー末端に同じ配置で付加する確率を $p_i (= \sigma)$, 異なった配置で付加する確率を p_s とすれば $p_i + p_s = 1$ である。1つ前の単位 (penultimate unit) がいよいよするとして ddd または lll とつづく確率を p_{ii} , ddl または lld の確率を p_{is} とすれば $p_{ii} + p_{si} = 1$, 同様に $p_{ss} + p_{is} = 1$ を定義する。これらはたとえば

$$p_{ii} = \frac{I^*}{I^* + \frac{1}{2}H^*}, p_i = I_0 = I^* + \frac{1}{2}H^* \text{ で求められる。}$$

ラジカル重合の例で $I^* = 6.3$, $S^* = 56.3$, $H^* = 37.5$, $I_0 = 25$, $S_0 = 75$ の場合 $p_i = p_{ii} = p_{si} = 0.25$, $p_s = p_{is} = p_{ss} = 0.75$, sequence の長さ $I_i = 2$, $I_s = 5$ となる。

アニオン重合の例で BuLi, トルエン中 -78°C の場合 $I^* = 72$, $S^* = 10.7$, $H^* = 17.3$, $I_0 = 81$, $S_0 = 19$ から $p_i = 0.81$, $p_{ii} = 0.88$, $p_{si} = 0.44$, $p_s = 0.19$, $p_{is} = 0.12$, $p_{ss} = 0.56$, $I_i = 9$, $I_s = 3$ となり, $p_{ii} > p_i$ のためラジカル重合に比し一度 isot ができるとさらに isot がつながらやすく, sequence が長くブロック的になりやすいことが分る。

Miller も d モノマーと l モノマーの共重合理論から同様の結論を導き, penultimate effect があると stereoblock が生じやすいことを証明した。彼の定義した block character η は

$$\eta = \frac{H^*}{2I_0S_0} = \frac{p_{is}}{p_s} = \frac{p_{si}}{p_i}$$

で示され, $\eta = 0$ なら完全な stereoblock, $\eta = 1$ なら random, $\eta = 2$ なら $ddllldll$ といった H^* ばかりの heterotactic になる。一般にラジカル重合では $\eta \approx 1$ であるが, アニオン重合では $1 > \eta > 0$ でブロック性が生ずる。

MMA の重合で現在までに得られた代表的な結果を表6に示す。この結果からつぎのようなことが分る⁵³⁾。

isot の長い sequence を持つ PMNA を得る条件は, n -BuLi 触媒を非極性溶媒中で用いるとよく, Na, K の順に悪くなるし, 極性溶媒は synd になりやすい。グリニヤール試薬は対イオンが bulky なほどすぐれ, $R_2Mg \cdot MgX_2$ の X がヨードか, ブロムで R が分枝アルキルの場合がよい。このことは isot を作る反応種がイオン対以上の会合体であることを示唆するもので, ブロック性すなわち penultimate effect がいちじるしいことは単なる立体障害とすればラジカル重合でも認められるはずなので penultimate 基が対イオンに配位した multicenter ないし helical addition を想像させる。

表6 MMA の重合条件とマイクロタクティシティ

触媒	溶媒	温度 °C	I*	S*	H*	I ₀	S ₀	η
r 線	酢酸エチル	-78	4.8	78.0	17.2	13.4	86.6	0.74
"	ナシ	0	7.5	62.5	30.0	22.5	77.5	0.86
BPO	"	100	8.9	53.9	37.5	27.7	72.3	0.935
"	"	210	14	45	41	34.5	65.5	0.906
nBuLi	トルエン	0	72.0	10.7	17.3	80.6	19.4	0.557
"	ジメトキシエタン	-70	7.0	68.6	24.4	19.2	80.8	0.785
FlLi	トルエン	-60	88.2	7.4	4.4	90.4	9.6	0.253
"	トルエン+5% THF	"	24.1	69.2	6.7	27.5	72.5	0.168
AmNa	トルエン	0	56.7	12.4	30.9	72.1	27.9	0.771
C ₁₀ H ₈ Na	THF	-78	23	30	47	45	55	0.40
Oct K	トルエン	0	34.6	23.3	42.1	55.6	4.44	0.853
"	ジメトキシエタン	-70	12.0	39.0	49.0	36.5	63.5	1.057
PhMgBr	"	0	>95	<5	<5	—	—	—
Ph ₂ Mg	トルエン	0	40	40	20	50	50	0.400

synd の長い sequence を持つ PMMA を得る条件は低温ラジカル重合よりも nBuLi を THF や glyme 中で用いた方がよい, 低温ほどよく, しかも Li>Na>K の傾向はこの反応種がフリーイオンとする考えと矛盾するし, Glusker らの 1/2 次に従う動力学的データはある

表7 スチレン-α-メチルスチレン系の絶対反応速度

k l/mol·sec	THF 中 25°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}(\rightarrow)\text{K}^+ + \text{St} \\ \\ \phi \end{array}$	3,100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(-)\text{Na}^+ + \text{St} \\ \quad \quad \\ \phi \quad \phi \quad \phi \end{array}$	1,470
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(-)\text{K}^+ + \text{St} \\ \quad \quad \\ \phi \quad \phi \quad \phi \end{array}$	137
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{K}^+-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(-)\text{K}^+ + \text{St} \\ \quad \\ \phi \quad \phi \end{array}$	1,180
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{K}^+-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(-)\text{Na}^+ + \text{St} \\ \quad \quad \quad \\ \phi \quad \phi \quad \phi \quad \phi \end{array}$	141
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Na}^+-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(-)\text{Na}^+ + \text{St} \\ \quad \quad \quad \\ \phi \quad \phi \quad \phi \quad \phi \end{array}$	600
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(-)\text{Na}^+ + \text{St} \\ \quad \quad \\ \phi \quad \phi \quad \phi \end{array}$	550
" K ⁺ + St	375

にしても, エノラートアニオンの会合性を考えると反応種は溶媒和イオン対であるのかもしれない。

isot と synd の stereoblock は Li 触媒で THF の少ない場合にいちじるしく, Glusker のいうように初期のポリマーは MMA の配位で会合イオン対で isot に生長し, 後期のポリマーは THF の配位した溶媒和イオン対で synd に生長しているという考えが首肯される。

MMA の重合におけるブロック性の原因を penultimate effect とする考えは Szwarc の絶対反応速度の測定によって実証された。Szwarc の測定した THF 中溶媒和イオン対による生長速度が ultimate 以上に penultimate の効果が大いことは表7を見れば明瞭である⁵⁴⁾。アニオン末端の CH₃ 基は St の付加に対しては電子供給により反応性を高めるが, α-MeSt の付加には立体障害的に働く, アニオン末端に対し r ないし δ 位ですら CH₃ と φ の二つの置換は反応をおそくする。これは Newman の rule of six と一致するもので penultimate effect は明らかに立体的な因子 (dipole interaction を含めて) に基くものである。

興味あることに α-メチルスチレンの重合では penultimate effect は見出されていない。Bywater らが α-MeSt ポリマーの NMR スペクトルを解析した結果は, 表8に示すようにすべて一つの σ であらわされ図6の曲線に合致する⁵⁵⁾。

しかしこの場合アニオン系でも synd が圧倒的なことから分るように末端とモノマーとの立体障害が十分大きいので penultimate のえいきょうする余地がないのかもしれない。

表 8 ポリ α -メチルスチレンのマイクロタクティシティ

触媒	溶媒	重合温度 °C	I*	S*	H*	I ₀	η
BF ₃	トルエン	-78	—	89	11	5.5	1.06
SnCl ₄	"	"	—	85	15	7.5	1.08
"	C ₂ H ₄ Cl ₂	-35	—	74	26	13.0	1.15
AlEt ₃ -TiCl ₄	ベンゼン	25	3	62	35	20.5	1.07
r 線	ナシ	30	5	63	32	21.0	0.96
AIBN 6,000 atm.	"	100	6	55	40	26.0	1.04
BuLi	ベンゼン	4	—	69	31	15.5	1.18
NaC ₁₀ H ₈	THF	-78	13	39	48	37.0	1.03
Na	"	0	11	44	45	31.0	0.98

以上のように高分解能核磁気共鳴スペクトルは従来の赤外スペクトルで解明し得なかったポリマーのマイクロ構造を決定する最も有力な武器であるので、今後重合機構の決定に多くの知見を提供することが期待される。しかしまだ現在の段階ではビニル型ポリマー $-(CH_2-CHX-)_n-$ のスペクトルは不十分な解析しか行われていないし、利用できる範囲に制約が大きいのが残念である。しかし、たとえば最近得られたポリスチレンのチャートは分解能がきわめてすぐれているので今後の発展が待たれる⁶⁶⁾ 図 8。また MMA や塩化ビニルが低温ラジカル重合で synd になる原因が $4H$ にあり dipole interaction とされたのに対して、トリフロクロロエチレンでは $4S$ にあり立体障害とされたことも興味がある⁵⁶⁾。

図 8 ポリスチレンの NMR スペクトル

IV. アニオン共重合

上に述べたような penultimate effect を共重合反応に適用すると、生長末端の反応性が末端単位だけで決定されると仮定した Lewis-Mayo の共重合式は成立しなくなる。実際ラジカル共重合でも極性の大きいモノマーでは penultimate 単位との双極子反発作用を無視することはできなくなる。共重合体組成 m_1/m_2 とモノマー組成

M_1/M_2 の関係は末端基の構造だけしかえいきょうしないとすれば有名な Lewis-Mayo 式になる。

$$m_1/m_2 = \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1},$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

スチレン (M_1)-無水マレイン酸 (M_2) のラジカル共重合の場合 $r_2=0$ とすれば $\frac{m_1}{m_2} - 1 = r_1 \frac{M_1}{M_2}$ となるが、図 9 にみるように直線にはならない。そこで Barb は Merz ら⁵⁹⁾ に従い penultimate

図 9 スチレン (M_1)-無水マレイン酸 (M_2) 共重合 effect を導入して

$$r_1 = \frac{k_{111}}{k_{112}} = 0.017, \quad r_1' = \frac{k_{211}}{k_{212}} = 0.063$$

とおいてかなり一致する結果を得た⁵⁷⁾。Ham らはさらにもっと遠くにある M_2 単位も極性基の反発があると考え、

$$r_1 = \frac{k_{1111}}{k_{1112}} = 0.0084, \quad r_1' = \frac{k_{2111}}{k_{2112}} = 0.01,$$

$$r_1'' = \frac{k_{2111}}{k_{2112}} = 0.0275, \quad r_1''' = \frac{k_{211}}{k_{212}} = 0.063$$

として満足な一致をみることができた⁵⁸⁾。同様にスチレン (M_1)-フマロニトリル (M_2) 系ではさらにいちじるしい効果がある。

$$r_1 = \frac{k_{111}}{k_{112}} = 0.07, \quad r_1' = \frac{k_{211}}{k_{212}} = 1.0^{57)}$$

あるいは

$$r_1 = \frac{k_{111}}{k_{112}} = 0.08, \quad r_1' = \frac{k_{211211}}{k_{211212}} = 0.3,$$

$$r_1'' = \frac{k_{21211}}{k_{21212}} = 4.0^{58)}$$

このような観点から共重合体中のモノマー sequence の分布を直接調べてブロック性をたしかめる方法は余り

多くない。しかし最近ステレオゴムや ABS の物性に関連して共重合体のマイクロ構造が問題になってきているので、今後の発展が期待される。たとえば Schuerch らは酢酸ビニルとビニレンカーボネート共重合体ケン化物中の α -グリコール結合を切断して過ヨード酸の消費量からランダムな sequence 分布を結論している⁶⁰⁾。最近 NMR のプロトンシフトが近傍にある極性基の磁気異方性のために分裂することが認められてきて、有力な武器となってきた。たとえば塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体の組成分布は中条らにより表 9 のように求められているし⁶¹⁾、西岡らも κ -キシリレン-MMA 共重合体の

表 9 塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合物

組 成		
	vinyl-vinyl	20%
	vinyl-vinylidene	15%
	viylidene-vinylidene	65%
平均セグメント鎖長	<vinyl>	3.7
	<vinylidene>	9.7
共重合体中のモル分率	vinyl	27%
	vinylidene	73%

OCH₃ プロトンが隣接ベンゼン核の有無で分裂することを見出している⁶²⁾。最も興味のあるのは Bovey⁶³⁾ と西岡⁶⁴⁾らによって発表された MMA とスチレンまたは α -メチルスチレンとの共重合体の NMR スペクトルで、CH₃O プロトンの分裂は隣りにスチレン単位があるかどうかということのみでは説明がつかないので、スチレン単位の configuration をも考慮しなければならない。

イオン共重合においてはさらにいちじるしいブロック性が予想されるが、定量的なデータは少ない。最近三枝らはベントンモノマー (BCMO) と β -プロピオラクトン (PL) とのカチオン共重合物をケン化して得る β -ヒドロキシプロピオン酸を定量して、ブロック性を実証しているのは興味深い⁵⁹⁾。

しかしイオン共重合においては別の原因でブロックポリマーを生ずることが多いことも考慮する必要がある。

すなわちモノマー組成と共重合体組成から求めたみかけ上の r_1 , r_2 はイオン重合では必ずしも単量体反応性比をあらわすとは限らない。Graham ら⁶⁵⁾はスチレンメタクリル酸メチルの共重合の研究に当り、 $n\text{BuLi}$ 触媒では共重合体中に約 1% のスチレンが入ってくるが、9-フ

ローレニル Li 触媒では MMA のホモポリマーしか得られないことを見出し、MMA アニオンや FL-Li はスチレンを重合できないことをたしかめた。したがってこの場合共重合体中に見出されるスチレンはすべて開始段階によるもので、 $\text{C}_4\text{H}_9(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_n(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3)_m$ (n 小) のようなブロックにちがいない。このようにモノマーの導入が生長段階以外で起るときには、みかけの反応性比から $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$, $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ と考えることは適当でない。O'Driscoll は共重合式に開始段階を含めるとり扱いをのべている⁶⁷⁾。つぎの素反応を考え、

St(M₁)-MMA(M₂) 系では $k_{21} = 0$ であるが、一般に反応性のいちじるしくちがうモノマー間では cross over は少ないので、

$$\frac{d[\text{M}_1^-]}{dt} = k_1[\text{A}^-][\text{M}_1] - k_{12}[\text{M}_1^-][\text{M}_2] \approx k_1[\text{A}^-][\text{M}_1]$$

$$\frac{d[\text{M}_2^-]}{dt} = k_2[\text{A}^-][\text{M}_2]$$

$$t \approx 0 \text{ では } \frac{d[\text{M}_1^-]}{d[\text{M}_2^-]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{M}_1^-]}{[\text{M}_2^-]}$$

生長反応は

$$\begin{aligned}
 -d[\text{M}_1]/dt &= k_1[\text{A}^-][\text{M}_1] + k_{11}[\text{M}_1^-][\text{M}_1] \\
 &\approx k_{11}[\text{M}_1^-][\text{M}_1] \\
 -d[\text{M}_2]/dt &= k_2[\text{A}^-][\text{M}_2] + k_{12}[\text{M}_1^-][\text{M}_2] \\
 &\quad + k_{22}[\text{M}_2^-][\text{M}_2] \approx k_{22}[\text{M}_2^-][\text{M}_2]
 \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{d[\text{M}_1]}{d[\text{M}_2]} = \frac{k_{11}}{k_{22}} \frac{[\text{M}_1][\text{M}_1^-]}{[\text{M}_2][\text{M}_2^-]} = \frac{k_{11}}{k_{22}} \left(\frac{[\text{M}_1]}{[\text{M}_2]} \right)^2$$

この式は St-MMA 系の共重合によくあてはまる。モノマーないし生長末端の反応性のちがいが大きい場合にはこのようなとり扱いが妥当であろう。

ポリエーテルの安定化にビニルモノマーを用いるような場合はこれに類似の例であろうし、一般に環状モノマーのように生長末端が C⁻ のみでなく O⁻ や COO⁻ のように変る場合にも有用であろう。

これに対し極性の類似したモノマーでは普通のランダム共重合が可能である。このような場合にラジカル重合

とちがってイオン重合では r_1 と r_2 の積が 1 に近い場合が多い。この原因としてイオン重合では生長末端はカルボニウムイオンかカルバニオンになっているので、末端モノマーの性質に無関係に攻撃してくるモノマーの相対反応性によって共重合比がきまるという考え方があられる。しかし、 $k_{11}=k_{21}$, $k_{22}=k_{12}$ とし $r_1 r_2 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \frac{k_{22}}{k_{21}} = 1$ を導くと、Lewis-Mayo 式に入れて

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} = r_1 \frac{M_1}{M_2} = \frac{k_{11} M_1}{k_{12} M_2} = \frac{k_{11}}{k_{22}} \frac{M_1}{M_2}$$

となるはずである。実験データはスチレンとブタジエンの共重合などで、反応性の小さいブタジエンがむしろ圧倒的に共重合体中に入ってくるのでこの式は成立しない。この reactivity reversal を説明するには生長末端の近くでブタジエンはスチレンより 100 倍も多く存在するような specific solvation を考える必要がある⁶⁸⁾。

しかし生長末端の反応性が末端モノマーの性質に支配される式

$$k_{11} = x k_{21}, \quad k_{12} = x k_{22}$$

を用いれば

$$\frac{m_1}{m_2} = r_1 \frac{M_1}{M_2} = \frac{k_{11}}{k_{12}} \frac{M_1}{M_2} = \frac{k_{11}}{x k_{22}} \frac{M_1}{M_2}$$

となるのでこのような不都合はない⁶⁹⁾。実際 Morton ら

表 10 アニオン共重合の反応性比

モノマー対	触媒	溶媒	温度 °C	r_1	r_2	a^*
AN-MAN	ϕMgBr	トルエン	-50	0.9	0.50	1
	NaNH_2	NH_3	-50	1.0	0.05	1.4
MAN-MMA	ϕMgBr	トルエン	-78	0.30	2.0	1
	NaNH_2	NH_3	-50	5.20	0.67	1.3
MMA-St	ϕMgBr	エーテル	-78	20.0	0.02	2.2
	"	"	-30	14.0	0.05	1.6
	"	"	+20	2.0	0.30	1.4
	NaNH_2	NH_3	-50	6.4	0.12	2
AN-MMA	ϕMgBr	トルエン	-78	6.5	0.02	2
			-50	4.5	0.07	2
			-15	1.5	0.10	1
	NaNH_2	NH_3	-50	7.9	0.25	—

$$a^* = \frac{m_1}{m_2} = K \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^a$$

表 11 アニオン共重合の反応性比

	St-pMeOSt		St-pMeSt		p-MeSt-pMeOSt	
	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
Na-THF	4.1	0.13	1.97	0.38	2.2	0.68
Li-THF	2.9	0.23	1.30	0.91	1.93	0.72
BuLi-トルエン	10.9	0.05	2.5	0.26	—	—

は各反応速度を実測して表 4 のような結果を得、ブタジエンアニオンはスチレンアニオンより反応性が小さく、どちらもスチレンよりはブタジエンと反応しやすいが、ブタジエンアニオンの方が選択性が小さい。ただしこの反応にはイオン対ダイマーの解離が含まれるのでこれ以上の意味は少ない。

最近 Smets らはフェニルマグネシウムブロマイドによるアニオン共重合の反応性比が温度や溶媒によっていちじるしく変化することと共に、O'Driscall のとり扱いが成立することを示した⁷⁰⁾ (表 10)。このように極性のちがいが大きいモノマーでは特に低温で cross propagation が起らなくなる。

共重合比がこのように溶媒や解媒で変化することはイオン共重合ではしばしば認められている。そのいちじるしい例 表 10, 表 11⁷¹⁾, 図 1 の結果は生長種が共有結合-キレート-イオン対-溶媒和イオン対と変化するために、キレート (あるいは specific solvation) しやすいモノマーの反応性が変化していると考えられる。

カチオン重合でも重合条件によって共重合比が変化することが見出されていて、specific solvation やその他の説明が行われているが、詳しくは Overberger⁷²⁾ や東村⁷³⁾ の論文を参照されたい。

V.

イオン重合の分野ではまだつけ加えるべき文献も多い。

特に井上、鶴田らの不斉誘導重合⁷⁴⁾や鍵谷らの successive polymerization の見事な展開⁷⁵⁾などについて、また cis opening か trans opening かの問題など興味ある文献も多いが、すでに与えられた紙数も超過しているので別の機会にゆずりたい。

最後に本稿を執筆するに当りご討論いただいた石井義郎教授はじめ教室の諸兄に謝意を表する。

(昭和 38 年 5 月 18 日受理)

文 献

- 1) D. J. Wosfold, S. Bywater, *Can. J. Chem.* **38** 1891 (1960)
- 2) 最近の研究たとえば R. C. P. Cubbon, D. Margerison, *Proc. Royal Soc. A* **268** 260 (1962); Reich, Stivala, *Makromol. Chem.* **53** 173 (1962); Sinn, *ibid.* **55** 167, **56** 234 (1962); Spirin, Medulder, *J. Polymer Sci.* **58** 1181 (1962)
- 3) D. J. Worsfold, S. Bywater, *J. Chem. Soc.* **1960** 5234
- 4) N. N. Lichtin, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 5530, 5537 (1951), **79** 579 (1959)

- 5) A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.* **40** 73 (1959), **38** 205 (1959); R. E. Stearns, L. E. Forman *ibid.* **41** 381 (1959)
- 6) R. J. Orr, *ibid.* **58** 843 (1962)
- 7) A. Brändström, *Arkiv Kemi* **6** 155 (1953), **7** 81 (1954), **13** 51 (1958)
- 8) H. D. Zook, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 881 (1957), **82** 1386 (1960); C. F. Hobbs, *ibid.* **84** 43 (1962); O. L. Brady, *J. Chem. Soc.* **1950** 767; H. D. Murdoch, *ibid.* **1962** 2153
- 9) S. Bywater, D. J. Worsfold, *Can. J. Chem.* **40** 1564 (1962)
- 10) 石井, 化学 **5**, 6, 7月号 (1963)
- 11) S. F. Acree, *J. Chem. Soc.* **1914** 2582; *J. Am. Chem. Soc.* **37** 1902 (1915)
- 12) J. R. Bevan, C. B. Monk, *J. Chem. Soc.* **1956** 1396; J. D. Reinheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 164 (1958)
- 13) G. Gee, *J. Chem. Soc.* **1959** 1338, 1345, **1961** 4298
- 14) C. C. Evans, S. Sugden, *ibid.* **1949** 270, **1955** 1475; E. R. Ewart, L. J. de Roux, *ibid.* **1956** 2110, **1957** 406; S. D. Bowes, J. M. Sturtemant, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4903 (1955); A. R. Olson, L. D. Frasier, *J. Phys. Chem.* **55** 860 (1951); S. W. Winstein, *Tetrahedron Letters* **1960** (9) 24
- 15) A. J. Parker, *Quart. Revs.* **16** 163 (1962)
- 16) A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 117 (1961), *J. Chem. Soc.* **1961** 1328
- 17) J. B. Hyne, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 304 (1963), **82** 5129 (1960); C. D. Ritchie, *ibid.* **80** 794 (1960); H. E. Zaugg, *ibid.* **82** 2895, 2903 (1960); *J. Org. Chem.* **26** 644 (1961)
- 18) 戸倉, 化学 **17** 569, 697 (1962)
- 19) E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1957** 1206
- 20) D. G. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 602, 2787 (1959); H. D. Zook, *ibid.* **82** 1258 (1960)
- 21) S. D. Ross, *ibid.* **82** 5335 (1960), **83** 4853 (1961), **84** 2222 (1962)
- 22) S. Winstein, *ibid.* **76** 2597 (1954), **78** 328, 2763, 2767, 2780 (1956), **80** 169 (1958)
- 23) E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1957** 1220, 1230, 1238, 1256, 1265
- 24) J. Smid, M. Szwarc, *J. Polymer Sci.* **61** 31 (1962); *J. Am. Chem. Soc.* **83** 1253 (1961), **84** 2508 (1962); G. Gee, *J. Polymes Scic.* **48** 189 (1960); *Polymer* **2** 151 (1961); F. S. Dainton, *J. Polymer Sci.* **45** 111 (1960)
- 25) S. N. Khanna, M. Levy, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.* **58** 747, 1821 (1962)
- 26) M. Morton, F. R. Elles, *J. Polymer Sci.* **61** 25 (1962)
- 27) J. L. R. Williams, *J. Org. Chem.* **23** 638 (1958); *J. Am. Chem. Soc.* **78** 1260 (1956), **79** 1716 (1957); A. A. Morton, *J. Polymer Sci.* **38** 7 (1959); W. P. Hohenstein, *ibid.* **53** 255 (1961); 岡村, 東村, *ibid.* **46** 539 (1960)
- 28) R. J. Kern, *Nature* **187** 410 (1960); W. Kern, *Makromol. Chem.* **42** 89 (1960)
- 29) 古川, 京大化研報告 **40** 130 (1962); *Polymer* **3** 487 (1962)
- 30) 東村, 高分子 **12** 72 (1963)
- 31) G. Natta, G. Mazzanti et al., *Makromol. Chem.* **44—46** 537 (1961), **51** 148 (1961)
- 32) R. H. Haseks, *J. Org. Chem.* **27** 60 (1962)
- 33) 山下, 三浦, 中村, 高分子年次大会講演 (1963); *Makromol. Chem.* **58** 244 (1962)
- 34) N. Kornblum, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 6269 (1955), **81** 2705 (1959), **82** 1257 (1960), **83** 2779, 3668 (1961); *Chem. Eng. News* **1962** (39) 50; D. Y. Curtin, Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1391 (1958)
- 35) C. F. Hobbs, *ibid.* **84** 43 (1962); P. A. S. Smith, *ibid.* **84** 1197 (1962)
- 36) H. D. Murdoch, *J. Chem. Soc.* **1962** 2153
- 37) G. Natta et al., *J. Am. Chem. Soc.* **82** 5511 (1960), *J. Polymer Sci.* **58** 1201 (1962); R. G. J. Miller et al., *Chem & Ind.* **1962** (4) 181
- 38) V. E. Shashowa, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 866 (1960)
- 39) G. Natta, *Makromol. Chem.* **56** 200 (1962)
- 40) W. P. Baker, *J. Polymer Sci.* **A-1** 655 (1963)
- 41) D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 3760 (1957); *USP* 2,749,331
- 42) 緒方, *J. Polymer Sci.* **46** 271 (1960); *Makromol. Chem.* **40** 55 (1960); *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** 906 (1960); 岡村, 大石, 東村, 妹尾, 高化 **19** 323 (1962); 山下, 工化 **63** 1746 (1960)
- 43) 岩月, 山下, 石井, *J. Polymer Sci.* 投稿中
- 44) K. Miencs, *Kunststoffe* **51** 469 (1961)
- 45) J. P. Kennedy, *Makromol. Chem.* **53** 28 (1962)
- 46) 田所, 高分子 **11** 398 (1962)
- 47) 西岡, *J. Polymer Sci.* **48** 241 (1960)
- 48) U. Johnsen, *Kolloid Z.* **168** 160 (1960)
- 49) F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.* **44** 173 (1960)
- 50) F. A. Bovey *ibid.* **46** 59 (1960); Graham, *ibid.* **59** S 43 (1962); 渡辺, 工化 **64** 1851 (1961)
- 51) U. Johnsen, *Kolloid Z.* **178** 161 (1961); Braun, *Makromol. Chem.* **51** 15 (1962)
- 52) R. L. Miller, *J. Polymer Sci.* **46** 303 (1962), **56** 375 (1962)
- 53) S. Bywater, *Polymer* **3** 175 (1962), R. K. Graham, *J. Polymer Sci.* **59** S 43 (1962); 西岡, 渡辺, *ibid.* **48** 241 (1960); 工化 **63** 1628, 1823 (1960), **64** 720 (1961), **65** 976, 1014 (1962); 日化 **82** 362 (1961); W. E. Goode, *J. Polymer Sci.* **46** 317, **47** 75 (1960); D. L. Glusker *ibid.* **49** 297, 315 (1961); *ACS Atlantic Meeting*

- (1962)
- 54) M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 533 (1963)
- 55) S. Bywater, *Makromol. Chem.* **48** 127 (1961)
- 56) R. L. Miller, および F. A. Bovey, R. L. Miller, *ACS Atlantic Meetig* (1962); T. M. Birshtein, *J. Polymer Sci.* **52** 77 (1961)
- 57) W. G. Barb, *J. Polymer Sci.* **11** (2) 117 (1953)
- 58) G. E. Ham, *ibid.* **11** 87 (1954), **45** 169, 177, 183 (1960), **54** 1 (1961)
- 59) E. Merz, *ibid.* **1** 75 (1946)
- 60) C. Schuerch, *ibid.* **44** 129 (1960)
- 61) 中条, *ibid.* **61** S 12 (1962)
- 62) 西岡, *ibid.* **62** S 9 (1962)
- 63) F. A. Bovey, *ibid.* **62** 197 (1962)
- 64) 西岡, *ibid.* **62** S 10 (1962)
- 65) 三枝, 日化 16 年会講演 (1963)
- 66) R. G. Graham, *J. Polymer Sci.* **42** 501 (1960)
- 67) K. F. O'Driscoll, *ibid.* **51** 721 (1962)
- 68) I. Kuntz, *ibid.* **54** 569 (1961)
- 69) K. F. O'Driscoll, *ibid.* **61** 19 (1962)
- 70) F. Dawans, G. Smets, *Makromol. Chem.* **59** 163 (1963)
- 71) A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.* **51** S 53 (1961)
- 72) C. G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 446 (1963), **81** 2910 (1959)
- 73) 東村, 化学工場 **7** 28 (1963)
- 74) 鶴田, 井上, *Makromol. Chem.* **53** 215, **55** 230 (1962); 日化 16 年会講演 (1963)
- 75) 鍵谷, 八田, 日化 16 年会講演 (1963)

次 号 予 定

総 説

プロピレンの低次重合体の構造解明.....	大 塚 博 青 村 和 夫
天然アセチレン化合物の構造と生合成機構.....	中 南 元
ホルムアルデヒドの重合.....	垣 内 弘 福 田 和 吉

報 文

気相接触反応による α -および γ -ピコリンの合成 (第 2 報)	倉 林 正 弘, 他
クロルシアン四量体の研究 (第 2 報)	児 玉 寛 関 場 鉄 也

業 界 情 勢

合成繊維工業の現状.....	佐古田 正 昭
----------------	---------

文 献 紹 介

協 会 記 事