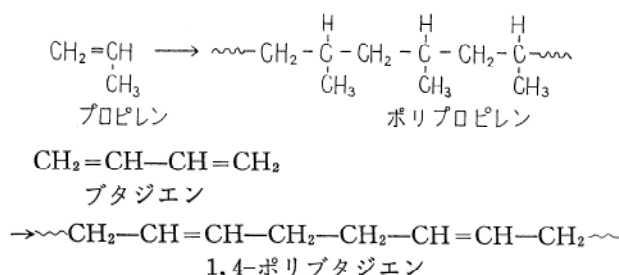


立体特異性重合触媒

大阪大学理学部 谷 久 也

Ziegler 触媒と呼ばれているエチレンの高重合触媒をドイツの Mülheim にあるマクスプランク石炭研究所の Ziegler 教授が発見し、その直後にイタリアのミラノ工科大学の Natta 教授がプロピレンの高重合反応に応用して立体特異性重合という全く新しい現象を発見してからすでに12年が経過した。その間に立体特異性重合に関する分野は非常に拡大されて、いろいろの種類のモノマーに対して実に数多くの重合触媒が発見されてきた。プロピレンおよびブタジエンの高重合体は工業生産に移されている。プロピレンのイソタクト構造を持つ高重合体は合成繊維および合成樹脂として、ブタジエンの 1,4-シス構造の高重合体は合成ゴムとしての用途を持っている。ポリプロピレンで主鎖中の1つおきの炭素原子の立体配位 (configuration) が全部同一のものをイソタクト



構造といい、1,4-ポリブタジエンで主鎖中の二重結合がシス型のものが1,4-シス構造である。前者は光学異性に関連があり、後者は幾何異性に基づいている。このように可能な立体異性体がいくつもある場合にある特定の立体構造を持つ高重合体だけをつくる反応を立体特異性重合反応と呼び、この結果生じる高重合体を立体規則性重合体と名付ける。プロピレンからはイソタクトとシンジオタクトの2種類、ブタジエンからは1,2-イソタクト、1,2-シンジオタクト、1,4-シス、1,4-トランスの4種類の立体規則性高重合体がえられているが、このように一つのモノマーからある特定の立体規則性重合体を合成できるのはそれぞれに適した重合触媒が知られているからである。

工業的に重要な意義を持つ研究の場合に常にそうであるように、効率良く立体特異性重合を行なう触媒に関してはその詳細が発表されていないようである。このような事情があるいは学問的進展を遅くしていることがある

かもしれないが、また触媒自体の複雑さも問題をむつかしくしている。ともあれ立体特異性重合を効率よく行なう触媒が知られている以上は、この種の触媒が高度な立体制御力を発揮する原因を、モノマーおよび触媒の化学構造と結びつけて明確にしたいという問題はわれわれ化学者にとっては大いに魅力に富んだ問題である。これは立体特異性重合が行なわれるからくりに入立る基本的問題であるとともに、また低分子物質の化学での立体特異的反応の問題とも直結する課題である。

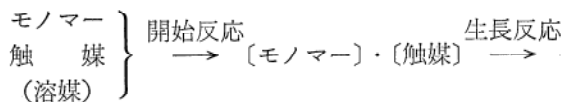
最初に開発された Ziegler-Natta 触媒と呼ばれる触媒は残念ながら不均一系で働く固体触媒であった。触媒が固体である場合にはその触媒が働く作用機作を実験的に研究することは周知のように著しく困難である。固体触媒ではその固体を構成している物質のごく一部分しか触媒反応に関与しないので、通常活性点と呼ばれる部分の構造が明確に把握できないためである。これに比べると反応系に溶解して均一系で働く触媒の場合には実験上の難点が著しく軽減される。幸に現在では α -オレフィン以外の場合には均一系で働く触媒で立体特異性重合反応が行なわれることが知られている。

触媒という場合にすぐ引合いに出されるのが生体内の反応を制御している酵素であろう。基質特異性、立体特異性を持つ酵素の行なう触媒作用は神秘的とさえ思われた時代もあったが、最近に至って酵素の一つであるリゾチームの分子の三次元構造がX線結晶解析によって解明された¹⁾。長径約 40 Å のリゾチーム分子の中の約 1,950 に及ぶ原子の位置が決定されたのは、もちろんX線結晶解析法の進歩と電子計算機の発達とによるとはいえ、リゾチームが純粋な単結晶として取出されていたことが基盤になっている。この立体構造に基づいてこの酵素が基質に対して行なう酵素反応、すなわち触媒反応が原子的次元で論じられることになった。

このように考えてくると、重合触媒が行なう立体制御作用を立入って理解するためには、均一系で働く可溶性重合触媒を対象として、これを純粋な化合物として取り出すことが先決問題であることがわかる。本稿ではこのような立場から実例を Ziegler 門下の Wilke 教授の研究と私共の研究から引用して述べてみたい。

I. 立体特異性重合反応の基礎的考察

重合反応の経過を簡単に要約すると次式で示すことができる。



ポリマー分子ができるのは生長反応の段階であり、ポリマー分子の立体規則性の度合いが決定されるのはこの生長反応の段階である。したがって立体特異性重合の機作を問題とするときには、生長反応の姿を化学的にどのようにして把握するかが問題である。同一形式の反応を数百回または数千回と少しの間違もなくくり返し行なわせるためにはそれにふさわしいお膳立が必要はなはずである。いいかえると生長段階に入る以前に慎重な準備が行なわれねばならない。生長反応に入る時の触媒を「真の触媒」と言う言葉で呼ぶならば、これが生長反応を忠実に支配していることになる。立体特異性重合反応に関してこれまでにえられてきた実験的な経験的事実は、触媒とモノマーが、時には溶媒も直接的または間接的に協力して、この「真の触媒」をつくりあげていることが多いと考えられる。触媒が二元系または三元系になると事情はさらに複雑になる。

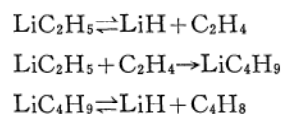
「真の触媒」ができるまでの反応は、高分子生成反応の準備段階であり、通常の低分子化学反応である。可能ならばこの「真の触媒」を純粋な化合物として単離して、その構造をしらべ上げるならば、立体制御作用のからくりを暴露することができるであろう。それが可能でないとしてもできる限りそれに接近することが必要であらう。

II. Ziegler 触媒

Ziegler 触媒の発見に至るまでに Ziegler 教授がたどってきた研究の歴史は、その Nobel 賞授賞講演²⁾にもみられるように、Ziegler という一人の有機化学者がたどってきた研究の歩みを知る上にまことに興味あり、またわれわれ後進に対して有益な教訓を与えてくれる。彼が“Mülheim Chemie”と称している研究の流れはそのまま Wilke 教授の研究にも生きている。

Ziegler 教授の研究は終始、炭素間二重結合に対しての有機金属化合物の付加反応に重点がおかれていた。アルカリ金属化合物の炭素間二重結合に対する付加反応が、ブタジエンやスチレンのようにビニル基または芳香核によって活性化されている時には起るが、エチレンやオレフィンの場合に何故起らないのかということが頭から離れなかったようである。たまたまエチルリチウムの蒸溜の際に、少量のブテンが副生することを観察した時に、

これがつぎの反応によって生成したことを見抜いたのは多年にわたる上記の背景があったからである。



ここにリチウム化合物がエチレンに付加するという重要な知見がえられたので、これを実証しようとして LiH、LiAlH₄ を経て Al(C₂H₅)₃ に到達した。リチウムからありふれた金属であるアルミニウムへ舞台が移ったのである。Al(C₂H₅)₃ にエチレンを付加する反応がくり返されるとポリエチレンに到達するはずである。しかしこれは簡単には実現しなかった。ブチルリチウムからブテンが生成するのと同じ型式の反応が起るために重合度 100 以上には到達できなかった。重合度 100 のポリエチレンは合成樹脂として使用されるポリエチレンにみられる高分子物質の特性を有していない。

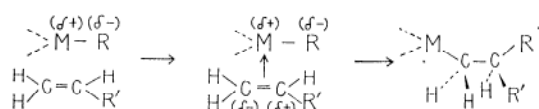
この頃にたまたま微量のニッケルの共存がエチレンの重合をブテンで止めてしまうことが見出された。これが契機となってニッケルと同様の二量化反応を行なう物質の研究を行ない、その途上で偶然にジルコニウムの化合物に至った時に高重合が起っていることが見出された。チタニウムの化合物に至って常圧、常温でエチレンを高重合することを発見した。典型的な Ziegler 触媒である有機アルミニウム化合物とチタニウムの化合物の組み合わせ、たとえばジエチルアルミニウムクロリドと四塩化チタニウムの組み合わせがこれである。これに対して Ziegler 教授は「有機金属混合触媒」と名付けた。

Ziegler 触媒の発見の直後に、Natta 教授はこの触媒をプロピレンに応用して立体特異性重合を見出したことは前述したところである。Natta 教授はこれを端緒として Ziegler 触媒、すなわち 1 族から 3 族にわたる元素の有機金属化合物と遷移金属化合物の組合せを各種のモノマーに応用して精力的な研究を開始した。 α -オレフィン、ジエン化合物など多数の化合物から立体規則性重合体が合成されたが、Natta 教授一門の研究からは結局重合触媒の本質に関する成果は得られなかった。

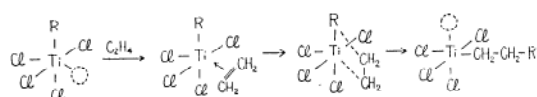
ここで以下述べることと若干の関連を持つと思われる Ziegler 触媒の作用機作に関する説を述べておこう。Natta らは Ziegler 触媒の本質がアルミニウムとチタニウムを含む錯体であろうと想定して、この種の錯体を合成した³⁾が重合触媒との間に関連を持たせることができなかった。Natta らはまたスチレンの核量換体の重合速度とハメット則の σ 値とを関連づけて、この重合反応が炭素間二重結合が触媒の活性中心である金属原子に配位する段階が律速段階になっている配位アニオン重合の考えを提出した。さて Ziegler 触媒の活性中心がチタ

ニウムであるかアルミニウムであるかについては多くの意見が提出されてきたが大勢は遷移金属であることに落ちついたようである。ここでは Carrick の研究⁴⁾を引用しておこう。

エチレンとプロピレンの共重合のモノマー反応性比の値は触媒に使用する遷移金属の種類によって決定される。遷移金属化合物を四塩化チタンとしてこれに組合わせる有機金属化合物をリチウム、アルミニウム、亜鉛のアルキル化合物と変化してみても一定値に保たれるが、有機金属化合物をアルミニウムアルキルとして遷移金属化合物の金属の種類を変化すると反応性比の値はこれに応じて変化する。このことは生長ポリマー鎖が遷移金属に結合していることを示している。これらの実験事実から重合反応機構についてつぎのような素描がえられる。有機金属化合物と遷移金属化合物の間でまず高度に分極化した金属アルキル結合を有する遷移金属アルキルが生成する。オレフィンがこの金属に引っぱられて π 錯体を形成し、同時にこのオレフィンが分極化される。この分極化されたオレフィン二重結合の正端にアルキル基が移行し、他方負端は遷移金属に結合する。ここでさらに重合を継続する能力を持つ新しい遷移金属アルキルが生成する。三



塩化チタニウムの結晶構造を考えに入れて立体特異性重合が起ることを同様に説明したものに Cossee に説がある。



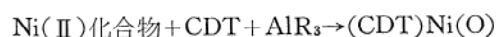
活性中心として働くために必要な活性中心の立体構造は結晶格子をつくることによって保たれていると考えるわけである。オレフィンの立体特異性重合には遷移金属一種類で十分であると主張する研究の一つに Boor の研究⁵⁾がある。三塩化チタニウムに対して適当な電子供与体があれば十分であり、金属アルキルは他の電子供与体に比べて活性点の数を増加するのにすぎないと主張している。

もし以上のような考えが正しいとすれば、立体特異性重合触媒の要求に合致するような、適切な配位子と適切な立体構造を持つ錯体を合成することができれば、 α -オレフィンに対しても立体制御力を持つ可溶性の重合触媒を合成できるはずである。ただ現在のところ残念ながら誰もそれを知らないだけのことであろう。

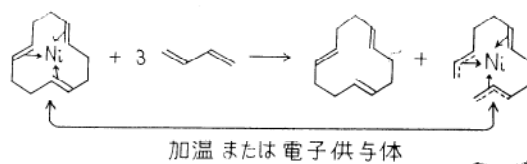
III. ブタジエンの低重合と高重合

Ziegler 触媒の発見後間もなく Wilke 教授のブタジエンに関する研究が開始されている。Ti(OBu)₄ と AlEt₃ とから構成される触媒がエチレンを二量化するに反してブタジエンを1,2-構造を持つ高重合体へ導くことを見出された。エチレンとブタジエンとのこのようなながいは他の触媒でもみられるだろうか。エチレンの高重合反応に対する典型的触媒である TiCl₄ と AlEt₂Cl とから構成される触媒が選ばれた。この触媒をブタジエンに用いたところ Al と Ti のモル比が 1 : 1 付近では 1,4-トランス構造の高重合体が生じるが、4.5 : 1 付近のモル比のところでは高重合が起らずに新化合物である環状三量体が生成した。Wilke はこの化合物の構造を決定するとともに、合成触媒の系統的研究を行なった。Al 化合物に対して Ti, Cr, Ni の化合物を組合わせた触媒である⁶⁾。それより約20年前に Ziegler 教授が有機リチウム化合物を応用して大環状化合物を合成する方法を考案し、その合成収率を劃期的に向上することができたことが思い出される。その後スイスの Prelog 教授がアシロイン反応を応用してさらに合成収率を向上したが 8 員環から 12 員環あたりは合成収率が極度は低いところである。この新しい 12 員環化合物がごく簡単に高収率で与えられたことから Wilke がこの反応に対して研究を集中したことは当然のことであろう。

この反応がつぎのように進むことを想定した。この反応の触媒は低原子価状態の遷移金属であり、生成物であるシクロドデカトリエン (CDT) がブタジエンよりも配位子としての配位能力が弱いために、これが生成するとすぐにブタジエンによって追い出されて、このブタジエンが環化して CDT になるという反応がくり返される。この想定に基づいてモデル実験を種々と試みるうちに安定な 0 価 Ni 錯体の合成法に到達した。2 価 Ni の化合物、たとえば Ni のアセチルアセトナトを CDT の共存するところでアルミニウムアルキルによって還元すると錯体 (CDT)Ni(O) が生ずる。この錯体がブタジエンから CDT を合成する反応の触媒として働くことが発見された。

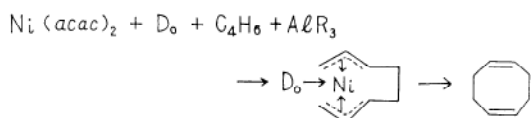


この反応の研究中に、閉環反応の直前の状態と考えられる、まだ閉環していない配位子を持つ反応中間体を結晶

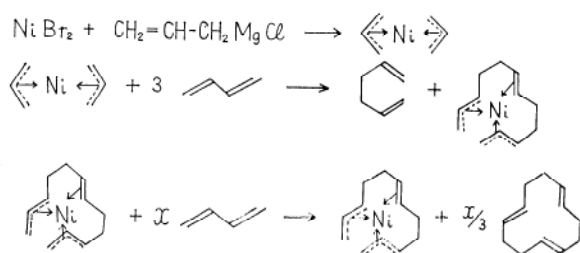


として単離することに成功し、この錯体では配位子の両末端が π アリル構造を持つことを明らかにした。この錯体もまた同じ触媒作用を持っている。

強い配位子の存在で同様の反応を行なう時には環状三量化反応の触媒がえられる。この反応の中間体もまた結晶として単離されたが、この錯体もまた配位子の両末端は π アリル構造を持っていた。

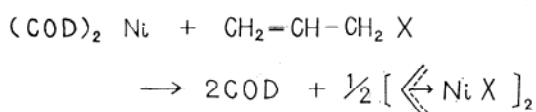


配位子の両末端が π アリル構造を有しており、加温または電子供与体の作用によって π アリル基同志が相互に結合するという点に着目して、この種の錯体の基本と考えられるビス・ π アリルニッケル $(\pi\text{-allyl})_2\text{Ni}$ を合成したところ、この錯体はブタジエンの環状三量化反応の触媒として働いた。



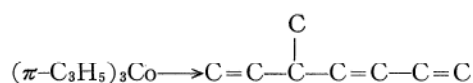
最初にブタジエンの環状三量化反応に用いた Ziegler 触媒と同じ触媒作用が極めて簡単な錯体である $(\pi\text{-allyl})_2\text{Ni}$ によって実現されたことになる。

$(\pi\text{-allyl})_2\text{Ni}$ の π アリル基の 1 つをハロゲン X でおきかえた錯体も合成された。



ついで Ni の場合と同様にして Pd, Cr, Co など多数の遷移金属の π アリル化合物が合成された⁸⁾。これらの錯体のブタジエンに対する作用をしらべたところつぎに要約する興味ある結果がえられている。

- (1) $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni} \rightarrow \text{CDT}$
- $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd} \rightarrow n\text{-C}_{12}\text{H}_{18}$ (30%) + 高級オリゴマー (70%)
- $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr} \rightarrow 1, 2$ ポリマー



- (2) $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiX} \rightarrow$ 重合
- $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{COX} \rightarrow 1, 4\text{-cis}$ -ポリマー
- $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{CrX} \rightarrow \text{CDT}$

- (3) $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr} \cdot \text{AlBr}_3 \rightarrow 1, 4\text{-trans}$ ポリマー + 1, 2 ポリマー
- $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr} \cdot \text{AlBr}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{14})_3 \rightarrow 1, 4\text{-cis}$ ポリマー

- (4) $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow$ ポリエチレン

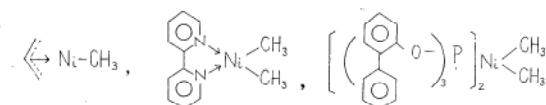
ブタジエンに対して Ziegler 触媒が行なう多彩な反応が π アリル錯体で実現されているのは興味深いことである。

さて Natta の研究室の Porri⁹⁾ は Ziegler 触媒によるブタジエンの 1, 4-シス重合において有効な Co(II) 化合物と AlEt_2Cl とからの触媒についての研究を行なっている。 $\text{Al}_2\text{Ph}_3\text{Cl}_3$ と CoCl_2 の反応を研究し Co(I) が活性種であろうという推論に達しているが、これは $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{CoX}$ の挙動と符号している。重合活性のある Ziegler 触媒についての直接の研究からはその触媒種に関しての明確な結論がえられていないのに反して、環状三量化反応の基礎的研究が重合触媒へとつながったということは意義深いものがあると思われる。

さてブタジエン重合触媒の全部が π アリル化合物の形で重合に入るか否かは別問題としても、この研究は重合機作の解明に対して重要な手掛りを与えるとともに、触媒構造のわずかな変化によって高重合反応と低重合反応のいずれかへ指向できることを明らかに物語っている。この種の錯体によってもたらされる重合反応の立体制御の機作は今後明らかにされるものと期待できる。 π アリル配位には syn 型と anti 型の二種類があるが、これとも関連させた興味ある考察が大塚氏¹⁰⁾によって行なわれている。

上記の π アリル化合物の研究は Rh 化合物によるブタジエンの水溶液中での 1, 4-trans 重合体への重合反応¹¹⁾、さらに進んで Reppe 反応にはじまる各種遷移金属錯体を触媒とする有機合成化学と密接に関係していることは明らかである。これらの反応は要するに金属錯体の配位子の反応に属するものであり、最近進歩の著しい均一系触媒反応¹²⁾にも直接つながるものである。

$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$ によりエチレンが重合することは興味のある事実である。オレフィン重合触媒の作用機作に関して前述した推論によれば、遷移金属アルキル結合の存在が重要な前提条件になっている。遷移金属アルキル結合は通常きわめて不安定であるが、共存させる配位子の選択が適切であれば安定化することも可能になる。最近の Ni 錯体の例をあげておく¹³⁾。



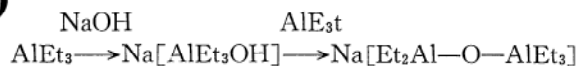
配位子を適当に選択することによって適度に安定化された遷移金属アルキル化合物が Ti や V について合成

されて、これがプロピレンや α -オレフィンの立体特異性重合に対して有効な触媒作用を持つことが見出されるのもそう遠い将来ではないような気がする。

IV. アセトアルデヒドの重合

アセトアルデヒドの立体特異性重合に関しては京都大学の古川、三枝両教授と DuPont の Vogl の詳細な研究があるが、ここでは私共の研究室の研究を述べたい。AlR₃ と H₂O からえられる重合触媒については三枝教授の詳しい研究がある。私共は AlR₃ と H₂O とからえられる触媒に微量の塩基性無機化合物が共存する時に立体特異性が顕著に向上することを観察した。この観察に基づいて AlR₃ と水酸化アルカリの反応により高立体特異性触媒がえられることを見出した。

AlR₃ と NaOH の反応には Ziegler 教授のごく短い記述がありつぎの反応が起るとされているが詳細は不明である。

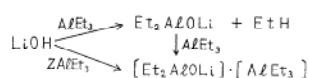


私共は AlR₃ (R=Me, Et, iBu) と MOH (M=Li, Na, K) の間で起る反応をしらべたところモル比 2:1 で優れた立体特異性重合触媒がえられることを見出した。これらの組み合わせの中で AlEt₃ と LiOH とから比較的簡単に生成物を結晶として単離できることを見出した。この結晶化合物は再結晶を反覆しても立体特異性が in situ の触媒と異なることからこれが AlEt₃ と LiOH とからえられる触媒の本質であることが明らかである。

高立体特異性の原因を知るために同種の構造を持つ化合物の合成にとりかかった。上記の反応は AlR₃ (R=CH₃, C₂H₅, iC₄H₉) と MOH (M=Li, Na, K, Cs) との間に一般的に起る反応であり、いずれも結晶性生成物として単離できる。この反応は MOH の代わりに RNHLi, SHNa を用いても同種構造の化合物を結晶性物質として合成できる。

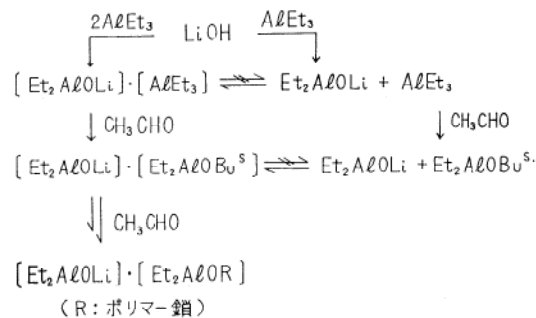
この反応生成物は M が Li の時には $\text{R}_2\text{AlO} \xrightarrow{\text{Li}} \text{AlR}_3$

または $[\text{R}_2\text{AlOLi}] \cdot [\text{AlR}_3]$ で表わす方がよいと考えているが、M が Cs のように大きい時は Ziegler が書いている $\text{Cs}[\text{R}_2\text{AlOAlR}_3]$ の表現の方がよいかも知れない。これをつくる合成法としてはつぎのような 2 種類の方法が可能である。



$[\text{Et}_2\text{AlOLi}] \cdot [\text{AlEt}_3]$ とアセトアルデヒドの反応によっては、AlEt₃ や Et₂AlOLi とは異なって事実上完全に $[\text{Et}_2\text{AlOLi}] \cdot [\text{Et}_2\text{AlOBu}^{\text{sec}}]$ だけが生じる。 $[\text{Et}_2\text{AlOLi}]$

$\cdot [\text{Me}_2\text{AlOPr}^*]$ とアセトアルデヒドの反応で $-\text{OBu}^*$ 基が生成しないことから考えても $[\text{Et}_2\text{AlOLi}] \cdot [\text{Et}_2\text{AlOBu}^*]$ 中のエチル基はアセトアルデヒドとは反応しないことがわかる。現在までにえられた実験結果からは AlEt₃-LiOH (2:1) 系触媒による重合経過はつぎのように示すことができる。



化合物 $[\text{Et}_2\text{AlOLi}] \cdot [\text{AlEt}_3]$ および $[\text{Et}_2\text{AlOLi}] \cdot [\text{Et}_2\text{AlOBu}^*]$ は分子量測定により合合していないことがわかっている。したがって重合反応は上記の式で表わすことができると考えている。

化合物 $[\text{Et}_2\text{AlOLi}] \cdot [\text{AlEt}_3]$ は Et₂AlOLi が電子供与体、AlEt₃ が電子受容体として働いている donor-acceptor 型錯体であり、供与体である Et₂AlOLi 中の Al 原子が受容体である AlEt₃ に対して電子受容体として働いているのが特徴である。これによりかなり広い反応条件において Et₂AlOLi が AlEt₃ の反応を制御している。このことはアセトアルデヒドの反応を検討することにより明らかになった。Et₂AlOLi, AlEt₃, Et₂AlOR, THF \rightarrow AlEt₃ と異なって $[\text{Et}_2\text{AlOLi}] \cdot [\text{AlEt}_3]$ は Grignard 型付加反応のみが観察された。

以上のことからこの錯体においては Al 原子 2 つが O 原子により強い結合で結び合わされていることが特徴であることが明らかである。重合反応はアセトアルデヒドの Al 原子への配位によって開始されると想定されるが、この配位が律速段階になっているためにそれが配位した錯体を単離することには成功していない。

私共が見出したもう一つの高立体特異性触媒としては AlR₃ とカルボン酸アミド (1:1) 系触媒がある¹⁵⁾。この触媒系からも触媒が単離されており、現在これに対して $\text{R}_2\text{Al}-\text{O}-\text{CR}'=\text{NR}''$ (R=CH₃, C₂H₅, i-C₄H₉; R'=CH₃, C₆H₅; R''=C₆H₅) の構造を与えている。これらの化合物はアセトアルデヒドと 1:1 付加物をつくり、これは結晶として単離できる。この錯体も高立体特異性重合触媒として働く。この構造その他については現在研究中であるが、作用機作において上記の触媒とどのような関係にあるかは将来の問題である。以上の触媒についてえられた知見によれば Al に結合しているアルキ

ル基の大きさによる立体制御作用は全く見られない。アルキル基の大きさは立体制御には直接的な影響を持っていない。

V. プロピレンオキシドの重合

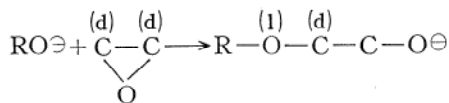
プロピレンオキシドの立体特異性重合が Price によって発見されて以来12年間ばかりの間に、古川教授、鶴田教授、Price, Vandenberg, Colclough らの人々によってプロピレンオキシドを中心としてアルキレンオキシドの立体特異性重合に関して研究が数多く行なわれてきたが、残念ながら高立体特異的に働く重合触媒でその構造が明確にされているものはない。

Vandenberg¹⁶⁾ は2-ブテンオキシド、Price¹⁷⁾ は1,2位に重水素置換したエチレンオキシドについて、ともにそのシス体からはラセミ型ポリマー（トレオジオイソタクト構造）、トランス体からはメゾ型ポリマー（エリスロジオイソタクト構造）がえられることを見出した。モノマーとポリマーとの立体構造を対比すると、この実験事実からモノマー分子は触媒によって攻撃される炭素原子で立体配位の反転をうけてポリマー鎖の中に入っていることが結論できる。

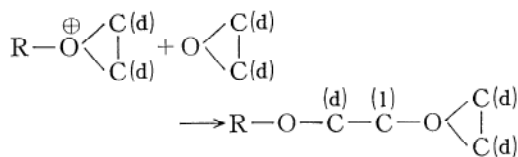


Price は彼のえた実験結果に基づいてアルキレンオキシドのポリエーテルへの開環重合反応をつぎのように要約した¹⁷⁾。

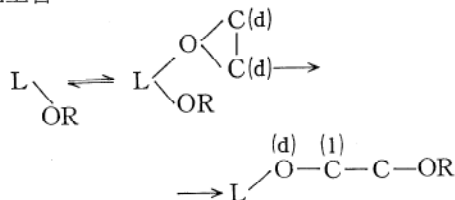
アニオン重合:



カチオン重合:

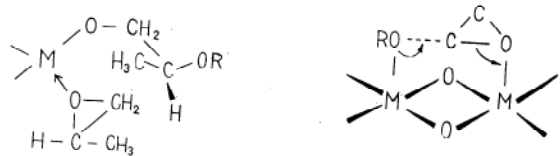


配位重合:



プロピレンオキシドの立体特異性重合反応において立体制御が行なわれる機作としてかつて Price は一つの

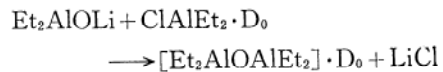
提案をしていたが、これは立体配位の保持を前提としていたので上記の実験事実に合致しない。この説は一つの金属原子だけが関与するとしてモデル的に考えたのであるが、モノマーの炭素原子の1つが立体配位の反転を行なってポリマー鎖中に入るとすると活性中心として2原子の協同作用を考えることが必要になってくる^{16,17)}。



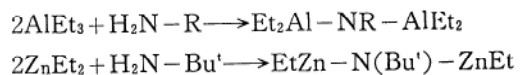
Price (1959) Vandenberg (1965); Price (1965)

私共は最近アセトアルデヒドの立体特異性重合触媒に関して得られた知見に基づいて2種類の立体特異性重合触媒を結晶性物質として合成した¹⁸⁾。これらはいずれも重合溶媒に可溶性であり、一つは $D_0[Et_2AlOAlEt_2]$ (D_0 : 5,6-ベンゾキノリン)、他は $EtZn-N(t-C_4H_9)ZnEt$ である。

Al 化合物の方は上記アセトアルデヒドの重合触媒に関して記した Et_2AlOLi と $AlEt_2Cl$ の 5,6-ベンゾキノリン錯体との反応により合成した。



Zn 化合物の方はやはりアルデヒドの立体特異性重合触媒として以前に記した化合物の合成法を Zn 化合物に応用したものである。



これらはいずれも Al-O-Al, Zn-N-Zn というように Al または Zn が2原子づつ O または N を介して結合されている。プロピレンオキシドの重合において、特に後者は高立体特異的に働く。これらの触媒はともに Vandenberg と Price とが必要条件であると考えた。本構造を有してはいるが、このような構造を保持したまま生長段階の反応に行くか否かは現在進行中の研究結果を待たねば即断はできない。いずれにしても金属2原子から構成されている高立体特異性重合触媒が合成できたことだけは確実である。

VI. 結 び

以上述べてきたように立体特異性重合を支配する触媒のいくつかが純粋な有機金属化合物または金属錯体として単離または合成されており、今後その数を増して行くことであろう。モノマーおよび溶媒とともに触媒が純化合物として存在する反応系がその数を増してくるにつれ

て、はじめに述べた「真の触媒」の姿が順次明らかになってくるであろう。立体制御を行なうのに対して触媒に対して要求される構造上の必要にしてかつ十分な条件というようなこともそれにつれて明らかになってくるであろう。「真の触媒」といっても何も特別なものではなくて、酵素がそうであるように、普通の化学反応を行う化合物にすぎない。いずれ近い将来に、希望する立体特異性重合反応に対してそれぞれに適したデザインの下に触媒を合成できる時代が来るのではなかろうか。これが私の夢である。

文 献

- 1) D. C. Phillips, Scientific American, Nov., 1966, p. 78-90.
- 2) K. Ziegler, Angew. Chem., 76, 545-553 (1964).
- 3) G. Natta, G. Mazzanti, Tetrahedron. 8., 86-100 (1960).
- 4) W. L. Carrick, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprint, Sept, 1960, 251.
- 5) E. A. Youngman, J. Boor, Jr., J. Polymer Sci., B4, 913 (1966).
- 6) H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller, G. Wilke, Makromol, Chem., 69, 18-40 (1963).
- 7) G. Wilke, Angew. Chem., 75, 10-20 (1963).
- 8) G. Wilke, Angew. Chem., 78, 157-172 (1966).
- 9) L. Porri et al., Makromol, Chem., 60, 236 (1963).
- 10) 大塚齊之助, 工化, 68, 776-781 (1965).
- 11) A. J. Canale et al., Chem. & Ind., 1962, 1054; R. E. Rinehart, et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 4864 (1961); C. E. News, Sept. 26. 1966, p. 51
- 12) J. Halpern, C. E. News, Oct. 31, 1966, p. 68-75.
- 13) G. Wilke et al., Angew. Chem., 78, 591., (1966).
- 14) 谷, 荒木, 青柳, 小国, J. Polymer Sci., B2, 921 (1964); B3, 123 (1965); B4, 97 (1966); Intern. Symp. Macromol. Chem., Tokyo-Kyoto 1966, Preprint.
- 15) 谷, 荒木, 安田, J. Polymer Sci., B2, 933 (1964); B4, 727, (1966).
- 16) E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., B2, 1085 (1964).
- 17) C. C. Price, R. Spector, J. Am. Chem. Soc., 87, 2069 (1965); Amer. Chem. Soc., Sept. 1965, Polymer Preprint, p. 596.
- 18) 谷, 荒木, 小国, 上山, J. Am. Chem. Soc., 89, 173 (1967).

(7頁より続く)

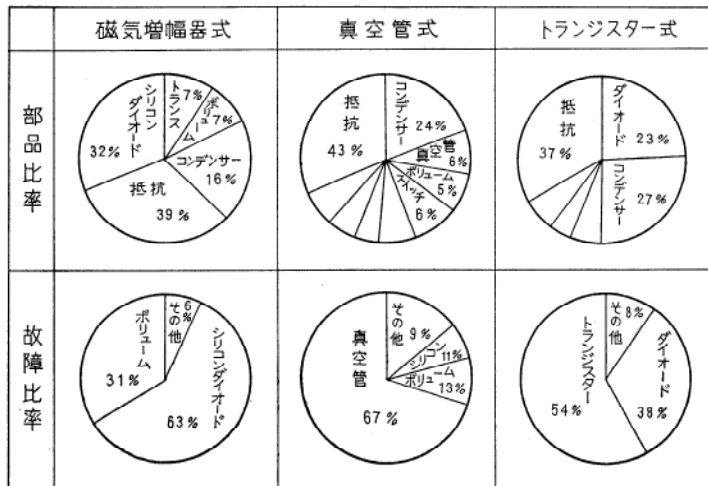


図12

ていることである。

—昨年国際自動化シンポジウムにおけるペーレーの

U. YOUNG 氏の講演にある如く、各種の環境条件を満足する制御装置の開発には、非常に地道なコンポーネントの改良改善が基礎となっており、またそれを根気よく継続するにある。ペーレーでは、このようなフィールドテストにより、新設計の制御装置の故障率を予想し、それに対処する手段を講じていることは、敬服される。

§4 結 言

以上タービン船の主機関自動化装置と、その信頼性について述べたが、船舶の自動化は、今後も益々進歩の一途をたどると思われるが、その発展の基盤は、信頼性工学に立脚した制御装置の開発にあると思う。

以上