

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 2 5 集

昭 和 4 3 年 9 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 2 5 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu
Vol. 25
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan; Vol. 25)

September 1968

昭 和 4 3 年 9 月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集 第25集

〔第25回講演会：日時・昭和42年10月4日／場所・綿業クラブ（大阪市東区備後町）〕

目 次

芳香族ポリエステル繊維に関する研究 (1)

京都大学農学部	今	井	力	造
姫路工業大学	山	本	吉	威
〃	三	軒		斉
京都工芸繊維大学	清	造		剛

高分子—粒子混合系のレオロジー (15)

京都大学工学部 高分子化学教室	小	野	木	重	治
	升	田	利	史	郎
	松	本	孝	芳	

高分子稀薄溶液からの単結晶の生成 (25)

京都大学工学部 高分子化学教室	中	島	章	夫
--------------------	---	---	---	---

S-イリドを用いるエポキシ化合物の合成 (51)

京都大学工学部 化学研究所	谷	本	重	夫
京都大学工学部 合成化学教室	小	田	良	平

イオン間の反応における高分子電解質効果 (59)

京都大学工学部 高分子化学教室	伊	勢	典	夫
	松	井	二	三
			雄	

α -ポリペプチドの新しい合成法 (69)

京都大学工学部 高分子化学教室	今	西	幸	男
	東	村	敏	延
	岡	村	誠	三

ヌクレオチドの重縮合 (87)

京都大学工学部 石油化学教室	清	水	剛	夫
	福	井	謙	一

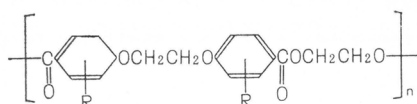
イオン機構により重合可能な α, β -不飽和化合物の合成と反応性 (127)

京都大学工学部 合成化学教室	古	川	淳	二
	奥	山		格
	笛	野	高	之

芳香族ポリエステル繊維に関する研究

今村力造*, 山本吉威**, 三軒 斎**
清造 剛***

本研究所の第17回講演会において、バニリン酸を原料とする芳香族ポリエーテル・エステル繊維について報告したが¹⁾、この研究で用いたポリエーテル・エステルの化学構造は下記の形式のものである。ただしこの形式の化学構造をもつポリエーテル・エステルに誘導すると、ベ



R ; H, OCH₃, CH₃

ンゼン環にメトキシ基のような大きな側鎖をもつ場合も、適当な条件ではよく結晶し、結晶させた繊維はかなりの繊維性能を示す。

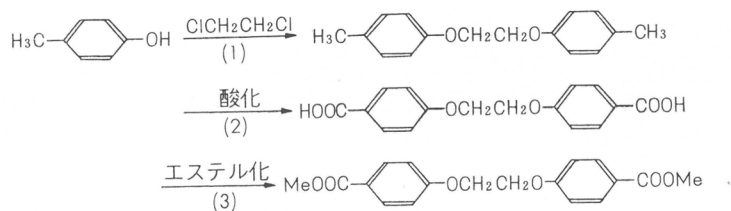
以上のような研究結果を前提とし、本報告の研究では、p-, o-ならびにm-クレゾールを原料として同形式のポリエーテル・エステルを合成し、そのベンゼン環につくメチル基の影響を組織的に研究しようとした。本報告では、得られた研究結果から特に結晶性と繊維形成能に関する事項を選び記述する。芳香族ポリエステルのベンゼン環につく側鎖の影響は断片的にしか報告されておらず、このような意味において学術的に興味があり、またクレゾール類を原料としてどの程度の繊維を合成しうるかなどの点に関心がもたれる。

1. ポリエチレン1, 2-ジフェノキシエタン-p,p'-ジカルボキシレート

(略称：B型ポリエステル)

1.1 出発物質およびポリマーの合成

本研究の出発物質となる二塩基酸は、p-オキシン安息香酸を原料としても合成しうるのは前報の通りである¹⁾。ただし本研究で、筆者らはクレゾールを原料として下記の経路をとり、同様の二塩基酸を合成しうることを見出した。この合成法において、反応(1)は Williamson のエー



テル合成法に準じ、p-クレゾールと二塩化エチレンをモル比で2：1の割合に苛性ソーダ水溶液に溶解して反応させればよい。収率は60～90%、消費されたp-クレゾールに対しては92%であった。m.p. は134℃。問題となるのは反応(2)である。すなわちエーテル結合は鉍酸、強アル

* 京都大学農学部 ** 姫路工業大学 *** 京都工芸繊維大学繊維学部

カリを用いる酸化に敏感であるから、この分解をともなわずにメチル基をカルボキシル化する方法、すなわち氷酢酸中でメチルエチルケトン（活性剤）の存在下に酢酸コバルトで酸化する方法は特に有用である²⁾。収率は約98%、なお二塩基酸まで酸化されて始めて不溶となり、反応液から析出するため純度も高い。収率は98%、m. p. 344°C。なお反応(3)すなわち二塩基酸のエステル化は常法に従い、硫酸を触媒としてメタノール中140°Cで加熱すれば容易に目的を達しうる。収率は80%、m. p. 161°Cである。小容量の場合、縮合は次のように行なった。すなわち上記ジメチルエステル 5g (0.015mol) とエチレングリコール 10ml (0.18mol) を縮合容器にとり、触媒として酢酸亜鉛16mg (0.075m-mol) を加えて190°Cに加熱し、精製 N₂ 気流を融解物中に通しながら3時間反応させてエステル交換し、次いで240°Cで1hr加熱して過剰のエチレングリコールを留去したのち、270°Cに昇温、減圧下に6時間縮合反応を行なった。その後放冷したが、得られる縮合物は白色の結晶固体で、熱板上偏光顕微鏡観測により測定した m. p. は 235~242°C、またフェノール：四塩化エタン 50：50 (w/w) を溶剤として測定した極限粘度 $[\eta]$ は 0.6~0.65 であった。以下の研究でも極限粘度の測定は特記しない限りこの方法による。

1.2 紡糸、延伸および紙質試験

紡糸には研究用小型熔融押出し装置を用いた。すなわちポリマー約5gを熔融筒に入れ、80°Cで1hr、さらにN₂気流を導入しつつ150°Cで4hr加熱して出来る限り水分を除去したのち、紡糸温度260°C 背圧6kg/cm²、巻取り速度32m/minの条件で紡糸した。また延伸は供給ローラーと巻取りローラーの間に湯浴を置き、巻取りローラーの回転速度を大にして所望の伸延比をえたが、延伸浴の温度は85°C、延伸浴の滑車間の距離は9.5cmである。

えられた延伸繊維の糸質試験結果を第1表に示す。ただしテンシロン型抗張力試験機を用い

第1表 B型ポリエステルおよび PET の繊維性質

(延伸：5倍、85°Cの熱水中
熱処理：定長下 90°Cの熱水中、30分)

処 理	織 度 (d)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	ヤング率 (kg/mm ²)
(a) B型ポリエステル				
延 伸 後	12.0	4.0	17	1040
熱処理後	12.0	5.1	6	1050
(b) PET 織 維				
延 伸 後	12.5	4.3	26	550
熱処理後	12.6	4.8	19	890

て荷重伸長率曲線を作成し、これより切断強度、伸度およびヤング率を求めたが、測定は60% RH、20°C、試料長20mm、引張り速度15m/minである。なお比較に供した PET 繊維も、A社提供のベレットを供試し、上記と同様の装置、条件で紡糸、延伸したものである。

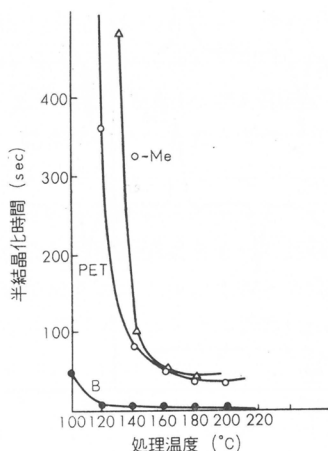
第1表より判るように、本研究のポリエーテルエステルは、紡糸、延伸し、かつ定長下に熱処理すると優れた強度的性質をもつ繊維となる。すなわち PET 繊維に較べて強度、伸長はほぼ等しく、ヤング率は PET 繊維よりかなり高い。このヤング率の高いことは、後述するように、この型のポリエーテルエステル繊維に共通してみられる現象であり、分子鎖の剛性により惹起されると考えられる。なお PET に較べ定長熱処理効果が大きくあらわれていることに気付かれるが、これは本研究のポリエステルが結晶化し易いことを示唆する。なお PET 繊維については、紡糸、延伸および熱処理に適当な条件を選べば、優れた力学的性質を賦与しうるこ

とはよく知られているが、ここではそのような PET 繊維との比較がないことを付言しておく。

1.3 ポリマーの特性

結 晶 性

本研究のB型ポリエステルの最も大きい特徴は結晶化し易いことである。非晶薄膜を供試し、温度を一定に保ち熱処理して熱処理時間-比重曲線を作成、これから半結晶化時間を算出する方法を適用して、種々の温度における半結晶化時間を測定した。ただし比重測定は浮沈法による。第1図から判るように、B型ポリエステルは PET よりかなり結晶化速度が大きく、換言



第1図 ポリエステルの半結晶化時間の温度変化

すると半結晶化時間が小さい。例えば 120°C では PET の半結晶化時間で約 370secであるが、本研究のポリエステルは加熱すると直ちに結晶化する。また 100°C でも本研究のポリエステルの半結晶化時間は約 50 sec と小さい。

上述のように結晶化し易いから、紡糸に際しすばやく結晶化することが考えられる。しかし予想に反し紡出糸は非晶である。これは熔融体の結晶化温度が 205°C と比較的高く、ノズルを出た熔融体は急冷されて結晶化に至らぬものと推定される。従って延伸に特別な支障を来さないが、この点は後述の o-Me 型ポリエステルの場合と異なる。

また第2図 (a) には、紡出糸を5倍延伸したのち 90°C の熱水中で30分定長下に熱処理した繊維のX線回折図を示した。この繊維図を解析の結果、B型ポリエステルの結晶格子は斜方晶系に属し、その単位格子は下記の諸元をもつことが判った。

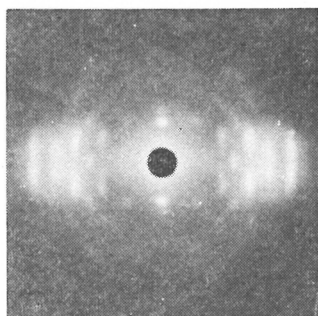
$$a=10.46\text{\AA}, b=7.78\text{\AA}, c(\text{繊維周期})=55.85\text{\AA}, z=12, \rho=1.446\text{g/cm}^3$$

ただし共同研究者松村により³⁾、140~180°C の熱処理によって結晶構造が変化することが見出された。この場合の単位格子も斜方晶系に属し、その諸元は次の通りであるが、前者を α -form、後者を β -form と呼ぶことにする。

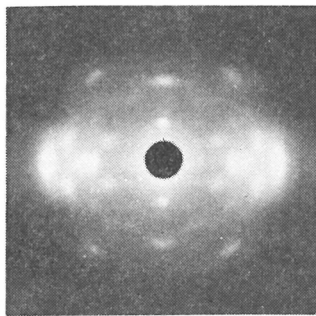
$$a=5.64\text{\AA}, b=7.26\text{\AA}, c(\text{繊維周期})=18.44\text{\AA}, z=2, \rho=1.444\text{g/cm}^3$$

α -form における繊維周期 18.44Å は、分子鎖が平面ジグザグに延伸されたと仮定して算出される繰返し単位の長さ 20.3Å に較べ若干短かいが、ほぼこれに近い延伸状態にあるものと考えら

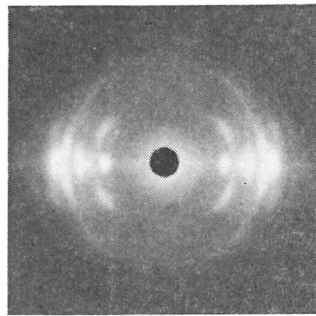
第2図 ポリエステルのX線繊維図



B型ポリエステル



o-Me型ポリエステル



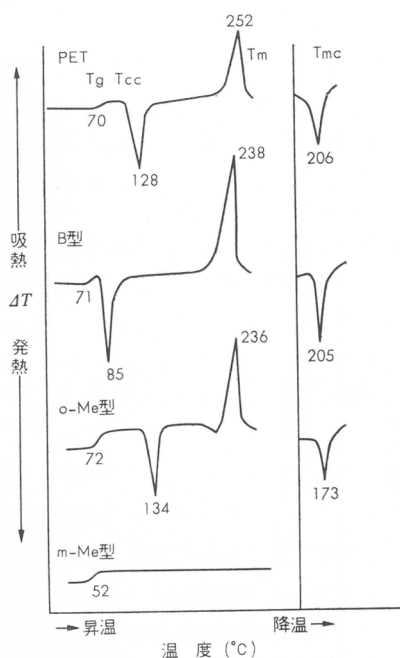
m-Me型ポリエステル

れる。また β -form における 繊維周期は前者の約 3 倍に相当し, ここでは分子鎖が 3 回対称軸をもつ状態で結晶格子を形成すると推定される。

熱的性質

熱的性質を調べるに際し, 示差熱分析装置を用いた。第 3 図に示すサーモグラムから, 非晶試料についてはガラス転移温度 T_g は 71°C , 冷結晶化温度 T_{cc} は 85°C , 融解温度 T_m は 238°C が知られる。なお熔融体を冷却するに際しての結晶化温度, すなわち降温結晶化温度 T_{mc} は 205°C である。なお結晶試料については, 融解温度として上記と同じく 238°C が得られたが, 217°C に融解前の吸熱ピークが認められる。ただしこの種の融解前ピークは PET についても報告されており, 本研究の場合の詳細は別の機会に報告した⁴⁾。

PET に比較して興味あることは, T_g はほとんど変わらないが, B 型ポリエステルは T_{cc} は 85°C で PET のそれに較べかなり低いことである。これはガラス転移と冷結晶化の間の温度差 ($T_{cc} - T_g$) の小さいことを意味し, この温度差は結晶化の難易と関係があると考えられるが, このことについては 3.2 にて詳しく検討する。

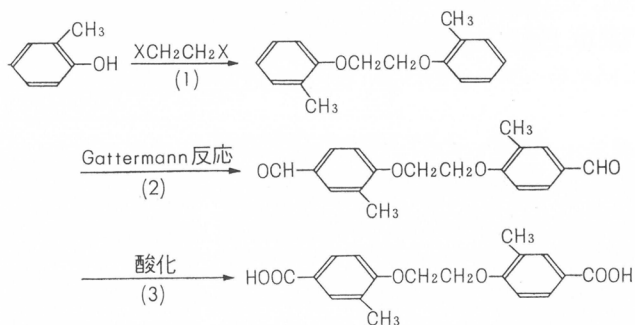


第 3 図 ポリエステルの DTA 曲線

2. ポリエチレン1,2-ジ-(*o*-メチルフェノキシ)-エタン-*p,p'*-ジカルボキシレート (略称: *o*-Me型ポリエステル)

2.1 出発物質およびポリマーの合成

標題のポリエステル合成の出発物質である二塩基酸は, *o*-クレゾールを原料として下記の経路をへて合成した。反応(1)は B 型ポリエステルの場合と同様, Williamson のエーテル合成反



応を適用すれば容易に得られる。収率は使用した *o*-クレゾールを基準にすると 32% と低いが, 消費したそれを基準にすると 89% になる。反応 (2) は Gattermann のアルデヒド基導入反応による⁵⁾。ただし Gattermann 自身も引用している典型的な反応であり, ベンゼンに溶解し無水靑酸, 無水塩化アルミニウム存在下に塩化水素を導入すれば 82% の好率で目的物が得られる。

m. p., 144°C。反応(3)は前報の研究でバニリンの酸化に用いたと同様の方法¹⁾、すなわち酸化銀による酸化を適用したが、収率97%, m. p., 310°C。ただし二塩基酸のメチルエステル化はかなり問題になる。B型二塩基酸の場合はメタノール中で硫酸触媒存在下 140°C に加熱すれば目的を達し得ることは前述の通りであるが、この場合は 170°C で行なっても分解を惹起するだけでエステル化は起らない。種々実験の結果、熔融塩化亜鉛を触媒とし、オートクレープ中で無水メタノールと振盪下に 200°C で反応させて好収率を得たが、収率は90%, m. p., 174°C。

縮合については、上述のようにメチルエステル化が困難であることから、初期のエステル交換反応、後期の脱エチレングリコール反応の進行し難いことが予想される。しかし研究の結果、B型ポリエステル縮合の場合と大差ない条件で十分なことが判明した。すなわち上記と同様の装置、条件を用い、後期縮合を 6hr, 8hr, 10hr 行なった場合の縮合物の「 η 」はそれぞれ 0.42, 0.52, 0.62 であり、m. p. はそれぞれ 236°C, 242°C, 240°C であった。

2.2 紡糸、延伸および糸質試験

紡糸に用いた装置、条件は前節の実験と同様であるが、延伸はB型ポリエステルに比較して若干困難であり、延伸倍率は4倍程度にとどまった。第2表には、このような倍率の繊維についての糸質試験の結果を示した。ただしB型ポリエステルに較べると若干残留伸度が大きく、このため補正強度をもって比較に供した。この結果によると、o-Me型ポリエステルの強度はB型ポリエステルのそれと大差なく、ただ定長熱処理の効果が若干劣るように思われる。なおこの型のポリエステル繊維についても、高いヤング率が得られることに注意を要す。

第2表 o-Me型ポリエステルの繊維性質

(延伸: 4倍 80°Cの熱水中
熱処理: 定長下 85°Cの熱水中, 30分)

処 理	繊 度 (d)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	補正強度 (g/d)	ヤング率 (kg/mm ²)
(a) o-Me型ポリエステル繊維					
延 伸 後	22.7	3.3	28.0	4.2	1150
熱処理後	23.0	3.4	25.0	4.3	1170
(b) B型ポリエステル繊維					
延 伸 後	12.0	4.0	17.0	4.3	1040
熱処理後	12.2	5.1	6.0	5.2	1050

2.3 ポリマーの特性

結 晶 性

バニリン酸を原料として調製される同様の型のポリエステルは、そのベンゼン環にメトオキシ基という大きい側鎖をもつにもかかわらず、紡糸、延伸後に適当な熱処理を施すと結晶化することは前報し、また本文の冒頭にも述べた。従って嵩ばりの小さいメチル基を側鎖とする本研究の o-Me 型ポリエステルの結晶性をもつとしても不可解でないが、その結晶化速度はかなり大きく、PET にも匹敵することは注目に値する。すなわち前節と同様に実験して種々の温度における半結晶化時間を測定した結果は、第1図に併記した通りである。

延伸繊維のX線回折図の検討に際しては、上記の糸質試験の場合とは別個に、4倍延伸した繊維に定長下 160°C で15分間乾熱処理したものを供試した。第2図(b)から判るように、かなり鮮鋭な繊維図を示し、この型のポリエステルもよく結晶し、また結晶が延伸方向によく配向する。この繊維図は単斜晶系を仮定して解析し得るが、得られる単位格子の諸元は次頁の通りである。

$$a=13.5\text{\AA}, b=10.94\text{\AA}, c(\text{繊維周期})=18.7\text{\AA}, \beta=59^{\circ}50'$$

$$z=6 \quad \rho=1.51$$

なお検討を要するが、繊維周期より考え、この場合も分子鎖は平面ジグザグ状に延伸し、そのような状態の繰返し単位の鎖長が、繊維周期 18.7Å に反映していると考えてよからう。なお分子模型を組立て、エーテル間のトランス型エチレンの中心に対称点をもつ構造を検討した。第 9 図にみられるように、側鎖メチル基はエチレン鎖に立体的影響を及ぼすことはなく、ベンゼン環はメチル基炭素を含め、よくその平面性を保持する。メチル基のこのような充填状態は分子鎖の剛性を助長するに役立つと考えられるが、この型のポリエステル繊維のヤング率が B 型ポリエステルのそれよりも大きい傾向を示すのは第 2 表にみられる通りである。

熱的性質

前節の研究と同様に非晶薄膜を供試して、示差熱分析法により熱的性質を検討した。第 3 図のサーモグラムにみられるように、o-Me 型ポリエステルの T_g は 72°C、T_{cc} は 134°C、T_m は 236°C、また熔融体の降温に際しての結晶化温度 T_{mc} は 173°C である。これらの温度を B 型ポリエステルのそれと比較すると、T_g および T_m はほとんど変わらず、結晶化に関連する T_{cc} および T_{mc} がかなり相違することが知られる。後の事実は o-Me 型ポリエステルの結晶化速度が B 型ポリエステルのそれより小さいことと対応すると考えられるが、(T_{cc}-T_g) の値で比較すると、B 型ポリエステルのそれは 6°C、o-Me 型ポリエステルのそれは 62°C である。

3. B 型および o-Me 型二塩基酸の共縮合とアイソモルフィズム

B 型および o-Me 型ポリエステルを比較すると、その繰返し単位の鎖長はほぼ等しく、またその化学構造はメチル基の有無の点で異なるが、骨格構造は同様である。従って両型の二塩基酸を共縮合することによって得られる共縮合ポリエステルには、アイソモルフィズム (isomorphism) 的挙動が期待されるが、本項の研究はこの点の解明を主眼にして行なった。

3.1 共縮合ポリエステルの合成、紡糸、糸質試験

B 型二塩基酸のジメチルエステルと o-Me 型のそれを種々のモル比に混合し、1.1 と同様の装置、条件でエチレングリコールと縮合した。縮合は容易に進み、得られる共縮合体の〔 η 〕は比較的大きく、0.68~0.84 であった。またいずれの混合比においても共縮合体は高結晶性で、放冷すれば乳白色固体となる。

紡糸に用いた装置、条件など前節の実験と同様である。延伸および後熱処理もほぼ同様に行なったが、82°C の熱水中で 4 倍延伸、その後 85°C の熱水中で定長熱処理したことを明確にしおこう。繊維の強度的性質の測定法も前項の実験と同様である。

第 3 表 共縮合ポリエステルの繊維性質

(延伸: 4 倍 82°C の熱水中
熱処理: 定長下, 85°C の熱水中 30 分)

混合比 o-Me/B	織 度 (d)		強 度 (g/d)		伸 度 (%)		ヤング率 (kg/mm ²)	
	延伸後	熱処理後	延伸後	熱処理後	延伸後	熱処理後	延伸後	熱処理後
100/0	22.7	23.0	3.3	3.4	28.0	25.4	1150	1170
70/30	32.2	32.9	3.1	3.2	18.1	20.9	1030	1250
55/45	21.2	11.5	3.2	3.3	21.3	15.6	1130	1300
45/55	26.3	28.6	3.3	3.0	21.2	21.7	1020	850
30/70	30.7	29.6	2.7	3.1	22.8	9.7	1060	1460
0/100	12.0	12.2	4.0	5.1	17.0	6.0	1040	1050

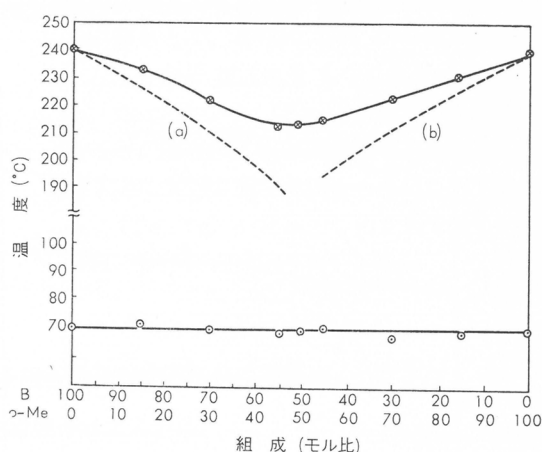
得られた結果を第3表に示した。混合のモル比を B/o-Me と略記すると、100/0および70/30では定長熱処理の効果がみられ、残留伸度が減少すると共に強度が若干向上している。ただし全般に亘って考察するとき、混合比がかわっても、強度、伸度、ヤング率などには大きい変動はなく、ある水準以上に保たれることは興味深い。すなわち共重合あるいは共縮合において、このように大きい混合範囲に亘って強度的性質がほぼ一定する実例は、ほとんど知られていない。

3.2 コポリマーの特性

Natta によると⁶⁾、高分子のアイソモルフィズム的挙動はコポリマーの組成—融点図に発現され、また組成変化に応じ、結晶のX線回折角が一方より他方のそれへ連続的に変化するのが一般的現象であるらしい。このような点をまず検討してみる。

組成—融点の関係

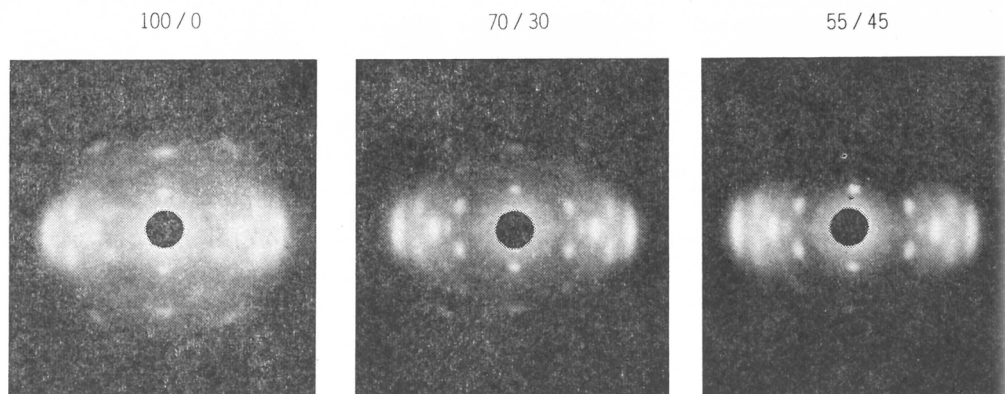
各種混合比のコポリエステルを、熱板上偏光顕微鏡を用う方法で測定した。得られた混合比と融点の関係を第4図に示したが、この結果から判るように、曲線は下に弯曲して混合比50/50近くで最低融点を示す。しかし融点低下の程度は、例えばB型二塩基酸とテレフタル酸の共縮合(a)、あるいはo-Me型二塩基酸とテレフタル酸の共縮合(b)に較べるとかなり小さく、最大降下点でも約30°Cである。一般的にいうと、立体構造の異なる成分からなる共重合体では、共重合成分の増加と共に結晶し難くなり、また融点の低下することが知られているが⁷⁾、上記の(a)および(b)はこれに該当する。



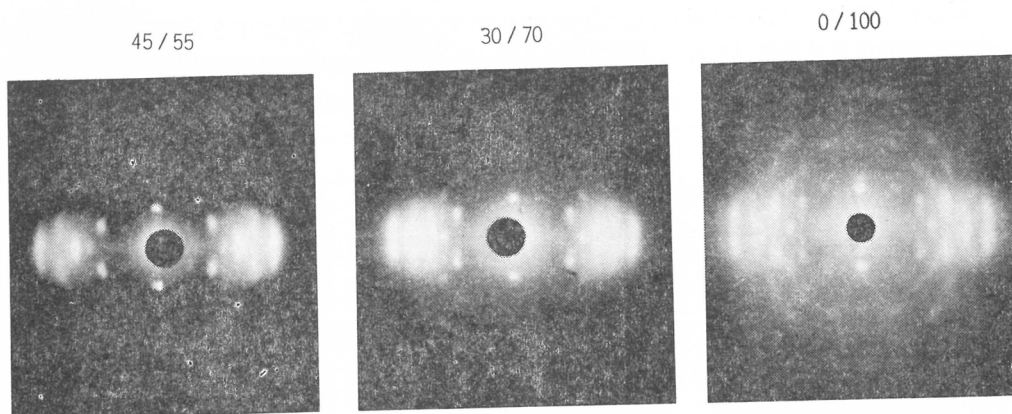
第4図 共縮合ポリエステルについての融点—組成曲線
⊗=m.p., ⊙=Tg

結晶化の挙動

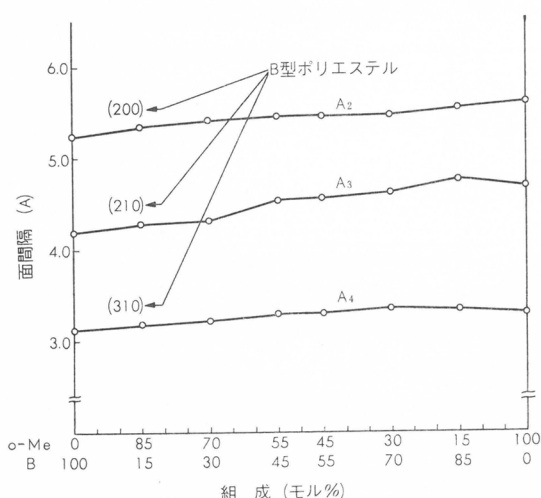
共縮合ポリエステルは全混合比に亘り高度に結晶性である。紡糸、延伸、さらに後熱処理した



第5図 共縮合ポリエステルのX線繊維図 (混合比: o-Me型/B型)

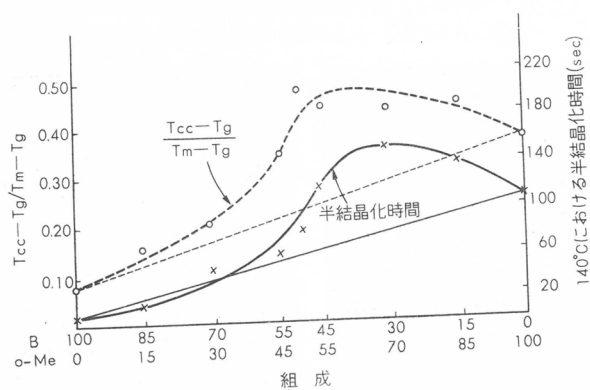


第5図 共縮合ポリエステル(X線繊維図 (混合比: o-Me 型/B型))



第6図 共縮合ポリエステルの組成による面間隔の変動

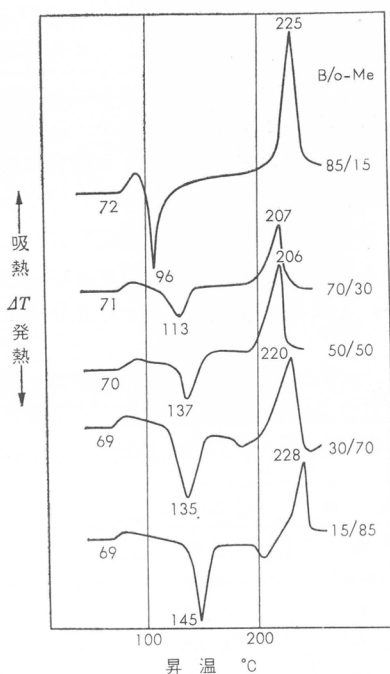
混合比が 50/50 に近い組成で、共縮合物の面間隔の変動が比較的大きい傾向を示すことである。以上のように Natta のいう面間隔変動が認められても、その実態を明確にすることは難かし



第7図 共縮合ポリエステルの結晶化

上記の繊維を供試し、それらのX線繊維図を検討した。第5図から判るように、いずれの混合比の繊維図においても図形は鮮明で、2種の干渉が重畳した形跡はない。またB型ポリエステルの繊維図は α 型であるが、その最内部の子午線干渉の面間隔は、o-Me 型成分の混合比が変ってもほぼ一定に保たれている。ただし赤道ならびに層線干渉には多少とも変動が認められるが、基礎的な干渉、すなわちB型ポリエステルの(200), (210) および (310) と指数づけされる干渉の面間隔を示すと第6図のようになる。ここで興味のあるのは

い。しかし本研究ではその一端ともなるべく考え、各混合比の共縮合ポリエステルの結晶化速度を追求した。1.3に述べたと同様の方法で半結晶化時間を測定し、それを混合比に対してプロットした結果を第7図に示す。すなわちB型ポリエステルのo-Me 型成分が増すと徐々に結晶化し難くなり、混合比 70/30からこの傾向はさらに顕著となって 45/55 前後で最高、しかしこの混合比以上となると若



第8図 共縮合ポリエステルの DTA 曲線

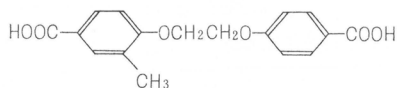
干結晶し易さを取戻し、最後にo-Me型ポリエステルのそれになる。なおこのような結晶化の挙動を熱的性質の変動と関連させて検討すると、下記のような興味ある事実が知られる。

混合比の異なる上記の共縮合ポリエステルの非晶薄膜を供試し、前節の研究と同様の方法で差熱分析に付して熱的性質を調べたが、その結果を第8図に示す。すなわち T_g は混合によってほとんど変化せず、T_m は前記の第4図と同様の挙動をとることが知られる。一方 T_{cc} は混合比によりかなり変動し、半結晶化時間の最も大きい 50/50 前後において最高値をとる。これは T_{cc} が半結晶化時間となんらかの相関性をもつことを示唆するが、T_{cc}ではなく (T_{cc}-T_g) / (T_m-T_g) をとると、両者により相関関係のみられるのは第7図に併記の通りである。ただし (T_{cc}-T_g) / (T_m-T_g) が学術的に何を意味しているかは今後の研究に譲りたい。

4. 非対称型二塩基酸を縮合成分とするポリエステル

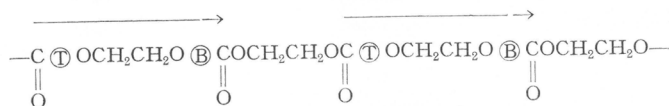
(略称：非対称型ポリエステル)

ここでいう非対称型二塩基酸というのは下記の化学構造をもつ二塩基酸を意味する。この二塩基酸のジメチルエステルをエチレングリコールと縮合させた場合、得られるポリエステルは

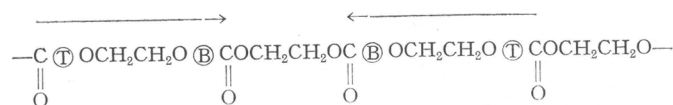


50/50 の割合でベンゼン環とトリレン環を含むが、その配列順序については下記の2様式が考えられる。すなわち前者ではベンゼン環とトリレン環はエチレンエステル結合をはさみ互交に

head-to-tail の場合



head-to-head の場合



並び、後者では同種のものが同結合をはさみ2個並ぶが、2個以上並ぶことはない。このような見地に立脚すると、前節に述べた混合比 50/50 の共縮合ポリエステルに較べ、その化学構造はかなり規則的といえる。

上記の非対称型二塩基酸の融点は 277°C 、ジメチルエステルのそれは 123°C である。合成法は別の機会に報告するとして、ここではジメチルエステルをエチレングリコールと縮合させて得られるポリエステルにつき述べる。すなわち糸質試験を行ない得る程多量を調製し得なかったが、このポリエステルの 1.2 と同様の方法で紡糸、延伸かつ熱処理して X 線回折に付した。得られる繊維図は鮮明で、混合比 50/50 の共縮合ポリエステルのそれとよく近似するが、各干渉の観測結果を第 4 表に示した。また非晶薄膜を供試し、1.3 と同様の方法で示差熱分析に付して熱的性質を調べたが、この結果を第 5 表に示す。

第 4 表 干渉点の比較

干 渉	非対称型ポリエステル		共縮合ポリエステル (50/50)	
	強 度	面 間 隔	強 度	面 間 隔
A_2	m	5.39	m	5.39
A_3	v s	4.55	v s	4.56
A_4	s	3.30	s	3.17
I_1	m	6.05	s	6.04
I_2	s	5.09	—	—
I_3	s	3.81	m	3.82
II_0	v s	9.12	v s	9.12
II_1	w	4.61	w	4.61
III_1	v w	5.34	—	—
III_2	v w	4.66	v w	4.66
III_3	v w	4.01	—	—
IV_0	w	4.56	v w	4.56
IV_1	v w	4.23	—	—
IV_2	w	3.51	v w	3.52

第 5 表 熱的性質の比較 (DTAによる)

DTA による諸数値		非対称型ポリエステル	共縮合ポリエステル (50/50)
ガラス転移点	Tg	64°C	70°C
冷結晶化温度	Tcc	134〃	137〃
融 点	Tm	210〃	213〃
降温結晶化温度	Tmc	137〃	145〃
$(T_{cc}-T_g)/(T_m-T_g)$		0.50	0.48

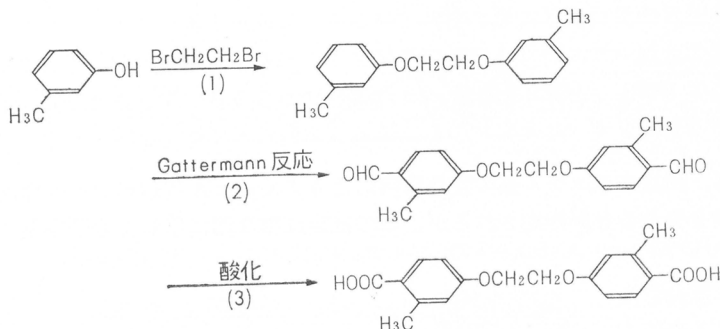
前述のように、B 型および o-Me 型二塩基酸を共縮合して得られるポリエステルは、結晶化に際しアイソモルフィズムの挙動を示すが、混合比 50/50 前後において結晶面間隔の変動、融点降下の度合、さらに結晶化速動の変化が比較的著しい。従って共縮合ポリエステルの代表例として、この混合比の共縮合ポリエステルの諸性質を検討することは有意義と考えられるが、このような意味において、上記の第 4 表および第 5 表には混合比 50/50 の共縮合ポリエステルについての観測ないし測定結果を併記した。

第4表から判るように、共縮合ポリエステルの場合には2, 3の干渉が欠損している。しかし全般的にみて結晶面間隔および干渉強度はよく一致し、両ポリエステルの形成する結晶格子のほぼ同様なことを推定させる。一方第5表にみられるように、熱的諸性質は T_m および T_{cc} などかなり近い値を示すが、なお T_g には数度の相違がある。ただし同様の結晶格子を形成するとしても、分子鎖におけるベンゼン環あるいはトリレン環の配列順序が相違するから、このように熱的性質に若干の相違がみられても不可解とは考えられない。

5. ポリエチレン1,2-ジ-(m-メチレンフェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボキシレート (略称: m-Me型ポリエステル)

5.1 出発物質およびポリマーの合成

標題のポリエステル合成の出発物質となる二塩基酸は、m-クレゾールを原料として下記の経路をとり合成した。この合成法において、反応(1)はm-クレゾールと二臭化エチレンを苛性



ソーダ存在下にエタノール中で反応させたが、生成物は白色結晶、m-クレゾール使用量に対し収率42%, m. p. 97°C。反応(2)は上記のジエーテルに2.1と同様の条件でGattermannのアルデヒド導入反応を適用して行なったが、収率56%, m. p. 128~130°C。反応(4)の酸化反応は、2.1と同様に酸化銀をもって行なったが、収率は定量的、m. p. 284°C。なおメチルエステル化は、3.1と同様の方法で溶融塩化亜鉛を触媒としてメタノール中で200°Cで2時間加熱して行なったが、収率60%, m. p. 99°C。

縮合も1.1と同様の装置、条件で行なった。ただし得られるポリエステルは縮合後徐冷しても結晶化せず、ガラス様透明固体、 $[\eta] = 0.315$, m. p. 162°Cであった。

5.2 紡糸、延伸および糸質試験

第6表 m-Me型ポリエステルの繊維性質

(延伸: 7倍 67°Cの熱水中
熱処理: 定長下 80°Cの熱水中 90分)

処 理	織 度 (d)	切断強度 (g/d)	切断伸度 (%)	補正強度 (g/d)
延 伸 後	15.9	1.7	95	3.3
熱 処 理 後	15.7	2.0	93	3.9

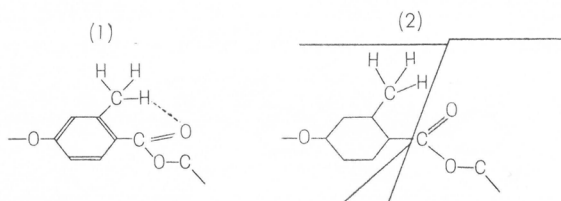
$$\text{補正強度} = \text{切断強度} \times \frac{100 + \text{切断伸度}}{100}$$

前節までの実験と同様の研究用小型押出機を用い、またはほぼ同一条件で紡糸した。ただし紡出糸は67°Cの熱水中で7倍延伸し、次いで金属枠に固定して80°Cの熱水中で1.5時間の熱処理を行なった。得られた繊維の諸性質は第6表の通りである。ただしm-Me型のポリエステル繊維は、B型ならびにo-Me型のそれに較べて著しく延伸し易く、実験に用いた装置の最大延伸

倍率7倍においてもなお余裕があった。また上記の条件で定長湿熱処理しても大きい残留伸度を残し、その強度的性質もほとんど向上しないのは第6表にみられる通りである。同様な現象は前報のバニリン酸繊維の研究ですでに観察されており¹⁾、その研究での知見に基づき、延伸状態を保って結晶化する方法を検討した。その結果、定長下 120°C で30分間の乾熱処理が有効なことが判明したが、この処理を施した後の繊維の強度は補正強度に近ずき 3.0g/d、伸度は25%であったことを付記する。

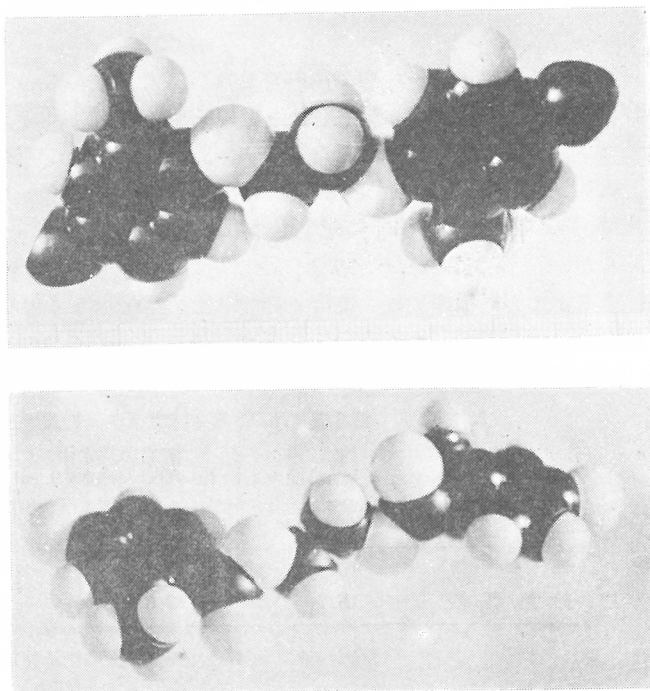
5.3 ポリマーの特性

m-Me型ポリエステルは性質の検討に際し、考慮する必要のあるのは、ベンゼン環につくメチル基のカルボニル基に及ぼすオルソ効果であろう。すなわちメチル基水素とカルボニル基酸素の間に下記(1)のような相互作用が考えられるが、これは極性力の相互飽和を意味する。また



(2)にみられるように、隣接するメチル基の立体障害によりカルボニル基がベンゼン環面からねじれ、分子が平面性を失うことが推定されるが、この推定は第9図に示した分子模型によって裏付けされる。

以上を前提にまず結晶性を検討してみよう。非晶薄膜を供試し示差熱分析に付した結果は第3図にみられる通りで、 T_g 52°C は出現するが、 T_c ならびに T_m は出現しない。この分析を行なうに際しての昇温速度は 7°C/min であったが、m-Me 型ポリエステルの結晶化にはこの昇温速度の過大なことが推定される。また直径 0.1mm 程度に作製したテグスを供試して 120°C の乾熱処理を施し、処理時間に伴う比重変化を測定したが、2500秒の誘導期間をへたのち若干の比重変化が観察されたが、その程度は期待される値よりかなり小さく、十分な結晶化は得られなかった。



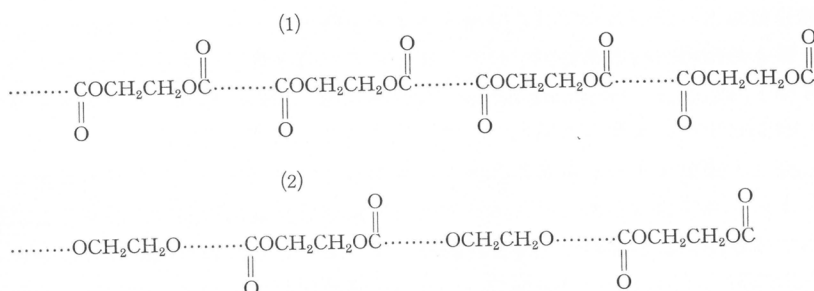
第9図 o-Me 型および m-Me 型ポリエステルの分子模型

ただし繊維状の試料を十分に延伸した後、延伸状態を保って 120°C の乾熱処理を施すと結晶

化することは前述した。この結晶化繊維は 152°C の m. p. をもち、また第2図(c)にみられるように鮮明なX線繊維図を与える。この繊維図には赤道干涉4個、層線干涉5個が比較的明瞭に認められるが、層線干涉に Polanyi の式を適用して算出される繊維周期は $37.60\sim 37.78\text{\AA}$ である。この型のポリエステルの繰返し単位の鎖長は、平面ジグザグ状に延伸した状態では $20.2\text{\AA}$ であり、B型あるいは o-Me 型ポリエステルはこれに対応し $18.4\sim 18.7\text{\AA}$ の繊維周期をもつ。m-Me型ポリエステルの繊維周期が $37.60\sim 37.80\text{\AA}$ ということは、このポリエステルの結晶が2回対称軸をもつことを推定させる。ただし上述のようにベンゼン環面とカルボニル基の間のねじれを考えると、このようなことがあっても不可解でなく、結晶性が劣りまたガラス転移ならびに融解温度の低い事実は、むしろこのような推定を支持する。

結 び

PET の分子構造を下記(1)のように考えてみよう。すなわちエチレンエステル結合間にベンゼン環が介在していると考えられるわけであるが、同様な形式で本研究のB型ポリエステルの分子構造を示すと下記(2)のようになり、ここで前者のエチレンエステル結合の半数がエチレンエーテル結合に置きかわっていることに気付かれる。結晶化に際し、PET ではそのカルボニル基はエチレン結合に対しトランス位置をとるが、このコンホメーションはかなり障害があり、こ



のため結晶化速度が比較的小さいと考えられる。これに対しB型ポリエステルではエチレンエステル結合の半数がエチレンエーテル結合に置きかわっており、その結晶化速度の大きいのは、この事実に起因するように推定される。

なお o-Me 型ポリエステル、B型二塩基酸と o-Me 型二塩基酸の共縮合ポリエステル、さらに非対称二塩基酸を縮合成分とするポリエステルにおいて、そのベンゼン環につくメチル基はエチレンエーテル酸素に対しオルソ位にあり、この位置のメチル基は、メチル基炭素を含めベンゼン環の平面性を乱すことなく存在し得ることは本文で繰返し述べたところであり、このためこれらのポリエステルの良好な結晶性あるいは共縮合ポリエステルのアイソモルフィズム的性質が発現されることが考えられる。

以上に対し m-Me型ポリエステルでは、ベンゼン環につくメチル基はエチレンエステル結合のカルボニル基に立体障害を及ぼし、その結晶性を阻害すると考えられる。従って PET においてそのベンゼン環にメチル基側鎖がつくと仮定すれば、事情はこの場合と同様になり、結晶性の良好なポリマーは期待できない。このような見地に基づくと、本研究のポリエーテルエステルは PET より融通性のあるポリマーといえる。

以上のように、本研究は結晶性と繊維形成能を中心にして、クレゾール類から誘導される一連のポリエーテルエステル繊維の糸質、熱的性質などを追究した。なお縮合に際してのエステル交換性、ポリマーの加水分解性、染色性などの化学的性質に関する研究も行なったが、これ

らの事項に関しては別の機会に報告したい。

擱筆に当り, 御指導ならびに多大な御支援を賜った工学部堀尾正雄教授に深謝の意を表す。

引 用 文 献

- 1) 堀尾, 今村, 清造, 黒田; 日本化学繊維研究所講演集17集, p. 51 (1961), 同誌 19集 p. 43 (1962)
- 2) W. F. Brill ; *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 837 (1960)
- 3) 松村, 石塚; 日本化学会東北地方大会, 昭和39年9月
- 4) 山本, 三軒, 今村; 高分子研究発表会, 昭和38年6月
- 5) Gatterman ; *Ann*, **357**, 313 (1907)
- 6) G. Natta & coworkers ; *J. Polymer Sci.*, **51**, 527 (1961)
- 7) P. J. Flory ; *J. Chem. Phys.*, **17**, 223 (1949)

高分子-粒子混合系のレオロジー

小野木重治*, 升田利史郎*, 松本 孝芳*

1. 緒 言

懸濁液の流動性に関する研究は古くから行なわれているが、その大部分は分散媒が水または油のような低分子のニュートン液体である系についてである。しかし、工業的に重要なものは、分散媒が高分子溶液など、それ自体が非ニュートン流動あるいは粘弾性を示す場合が多い。例えば、繊維の紡糸、プラスチックの成形、あるいは紙のコーティングなどにおいて、溶液や溶融物に顔料その他の固体粒子が分散した系の使われることが多い。

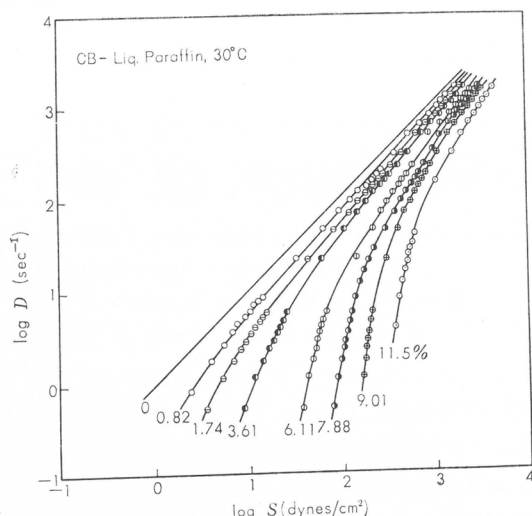
一般に低分子のニュートン液体中に固体粒子を分散させた系においては、粒子濃度がかなり高くなると、著しい非ニュートン流動を示すことが知られている^{1),2)}。これは分散した粒子間の相互作用に起因するものと考えられる。一方、高分子溶液あるいは溶融物も著しい非ニュートン流動を示すが、これは一般に“からみ合い (entanglement)”と呼ばれている高分子鎖間の強い相互作用のためである³⁾⁻⁵⁾。これら二つの場合に起こる非ニュートン流動、すなわちニュートン液体に固体粒子が分散したことによって生じる非ニュートン流動と、高分子鎖間の相互作用によるそれとの間には共通な機構が存在するか否か、あるいは非ニュートン液体と固体粒子から成る分散系がどのようなレオロジー的性質を示すかはまったく明らかではない。顕著な粘弾性を示す高分子溶液または溶融物中に分散した固体粒子の存在が、系の流動性、あるいは粘弾性的性質にどのような効果を及ぼすかは、学術的に興味深い問題であるとともに、諸種の高分子工業とも関連して重要な問題である。

この報告においては、高分子溶液に固体粒子を分散させた系について、そのレオロジー的性質に及ぼす諸種の因子の影響を、われわれの最近の研究^{6),7)}を中心として述べる。

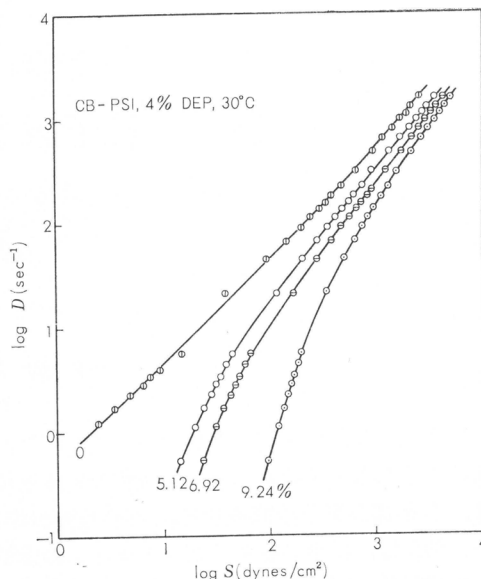
2. 懸濁液における流動曲線

第1図はニュートン液体である流動パラフィン (LP) に、第2図は非ニュートン液体である、ポリスチレン (PS1: 粘度平均分子量, 7.8×10^5) のフタル酸ジエチル (DEP) 4% 溶液にカーボンブラック (CB: 径 $70 \sim 80 \text{ m}\mu$) を分散させた系の $\log D$ 対 $\log S$ 曲線である。ここに D はせん断速度 (sec^{-1})、 S はせん断応力 (dynes/cm^2) である。図中の各曲線の傍に示された数字は $\text{g}/100\text{cc}$ で表わした分散粒子の濃度である。第1図および第2図にみられるように、粒子を分散させた系の流動曲線は、高分子溶液あるいは溶融物の流動曲線と異なり、曲線の勾配は D の低いところで高く、 D が高くなるにしたがって小さくなる。また粒子濃度が高い場合には、 D の低いところで S の値がほとんど変化しなくなる。このことは、これらの分散系がかなり大きい降伏値 (S_y) をもっていることを示している。

* 高分子化学教室



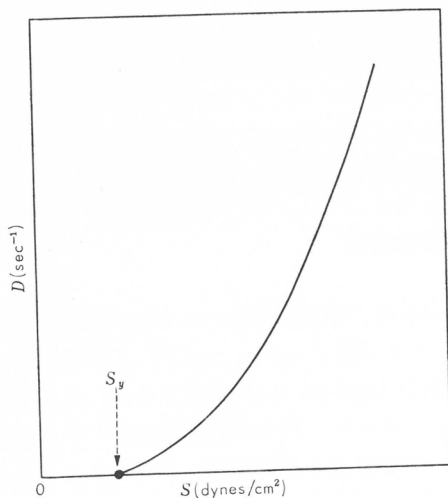
第1図 CB-LP 系の種々の粒子濃度における $\log D$ 対 $\log S$ 曲線



第2図 CB-PSI, 4% DEP 系の種々の粒子濃度における $\log D$ 対 $\log S$ 曲線

3. Casson の式と降伏値および η_∞

多くの懸濁液はある応力以下では流動を起こさない。流動を起こすことのできる最小の応力は下限降伏値または真の降伏値と呼ばれ、 D 対 S 曲線を $D=0$ に外挿したときの応力の値である。多くの懸濁液は準塑性物質⁸⁾であり、 D 対 S 曲線は第3図のようになる。 $D \rightarrow 0$ で曲線の勾配が非常に小さくなり、 S_y の値を正確に求めることは困難である。



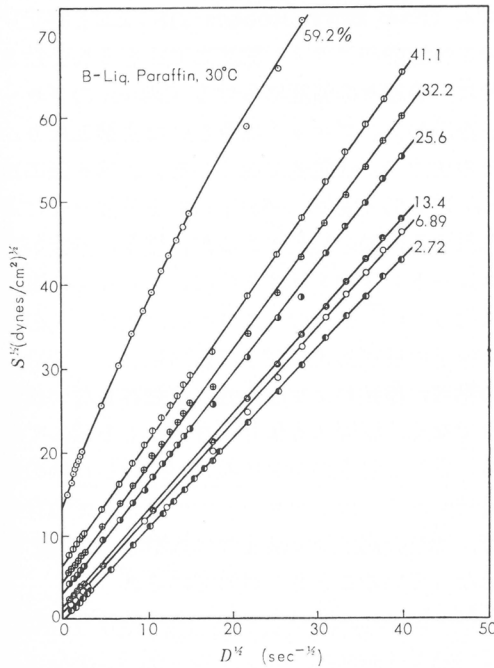
第3図 準塑性物質における D 対 S 曲線

Casson⁹⁾ は、分散媒中で粒子が棒状に連なった構造を考え、それが外部から与えられる応力によってある長さに切断されるという仮定のもとに、 S と D との関係を理論的に導いた。その結果は(1)式のように書ける。

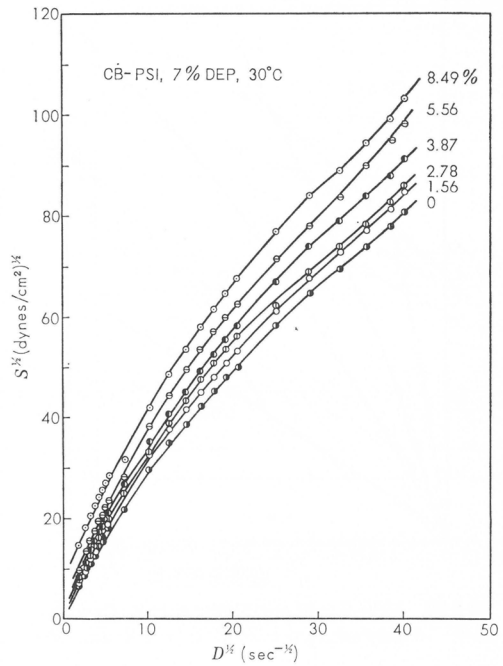
$$S^{\frac{1}{2}} = k_0 + k_1 D^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

k_0 および k_1 は系によって定数である。(1)式によれば、 $D^{\frac{1}{2}}$ に対して $S^{\frac{1}{2}}$ をプロットするとき直線が得られ、この直線の切片および勾配から $S_y = k_0^2$ および $\eta_\infty = k_1^2$ が求まる。 η_∞ は $D \rightarrow \infty$ における粘度である。第4図はベントナイトー流動パラフィン (B-LP) 系について、第5図はカーボンブラックーポリスチレン溶液 (CB-PSI) 系について Casson のプロットを行なった例である。これらの図

から明らかなように(1)式は分散媒がニュートン液体である場合にはよく成立するが、粒子濃度が高い場合および分散媒が非ニュートン液体である場合には成立しない。しかし Casson のブ

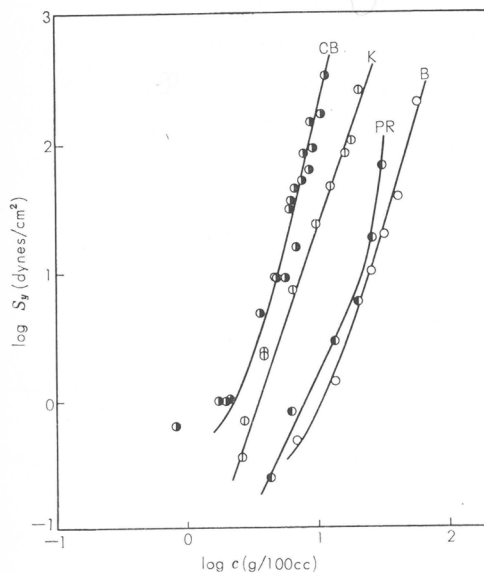


第4図 B-LP 系の種々の粒子濃度における Casson のプロット

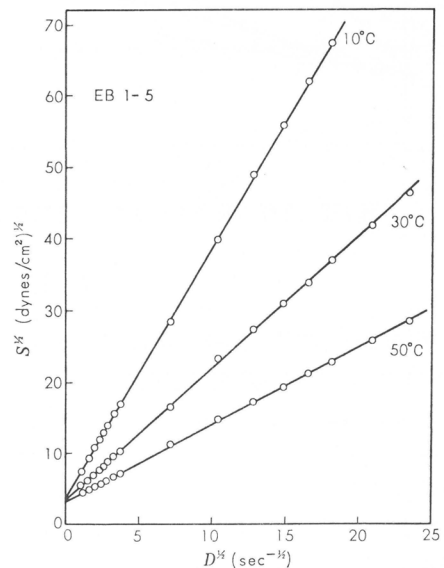


第5図 CB-PSI, 7% DEP 系の種々の粒子濃度における Casson プロット

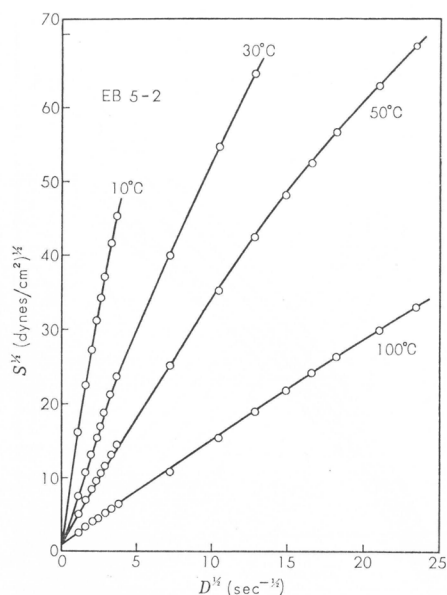
ロットが直線にならないときでも、 D が十分に低く、媒体がニュートン流動を示す範囲では直線で近似できる。したがって第3図のような D 対 S 曲線からは決定が困難であった S_v の値を比較的容易に求めることができる。このようにして求めた S_v の対数と粒子濃度の対数との関係を第6図に示す。この図には粘度が1poise から 500poise にわたるニュートンおよび非ニュートン液体を分散媒として用いた多くの系についての結果が含まれている。第7図にはプチル



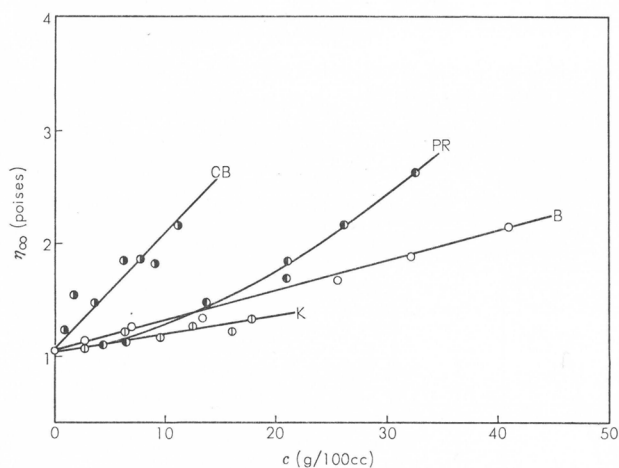
第6図 各種の粒子における S_v と粒子濃度 (c) の関係



第7図 EB1-5 の種々の温度における Casson のプロット



第8図 EB5-2の種々の温度における Casson のプロット



第9図 各種の粒子における η_{∞} と粒子濃度の関係

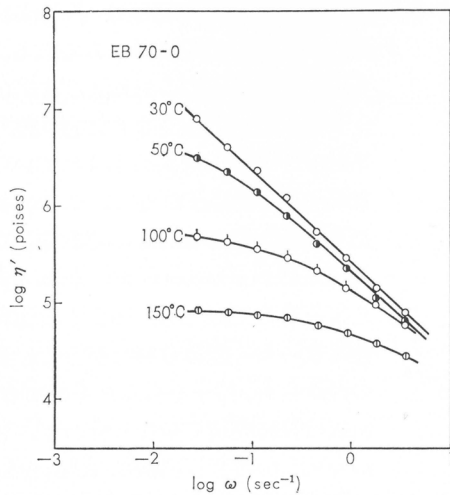
4. 温度の影響

第10図および第11図は、それぞれ EB70-0 (EB の 70%流動パラフィン溶液)、および EB 70-11 (EB の 70%溶液に11%の CB を分散させた系; 以下同様に略記する) の種々の温度における動的粘度 η' の周波数依存性を示している。粒子の分散していない高分子溶液あるいは熔融物では例外なしに、第10図にみられるように、温度が上昇するにしたがって η' の周波数依存性は小さくなり、一定の零せん断粘度を示すようになる。しかし粒子が混合されると、その影響が高温の低い周波数において著しく現われる。その状態は第11図を第10図と比較すれば明らかである。また、

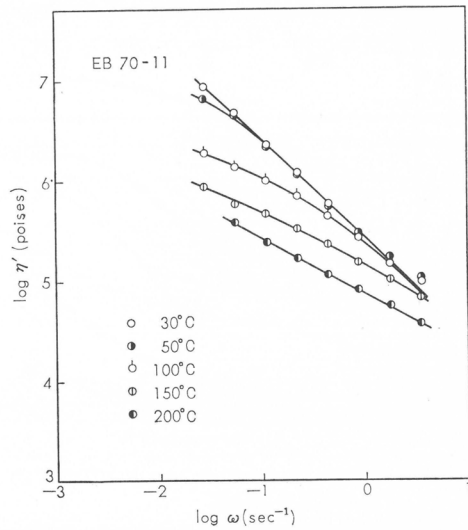
$$\eta_{pl} = \frac{S - S_y}{D} \quad (2)$$

ゴム (Esso Butyl Rubber 218; EBと略記) の 1%流動パラフィン溶液に CB を 5%分散させた系の種々の温度における Casson のプロットを示した。プロットはきれいな直線となり、その切片 k_0 は温度に依存しない。第8図には EB の 5% 溶液に 2% の CB を分散させた系に対する同様の結果であるが、媒体の溶液が非ニュートン流動を示すために、プロットは直線にならない。第6図～第8図の結果は、 S_y の値が粒子の種類および粒子濃度に依存し、分散媒の粘度、種類および流動性には依存しないばかりでなく、温度にも依存しないことを示している。またこれらの結果は粒子が分散した系の流動特性あるいはレオロジー的性質の温度依存性が、通常の高分子溶液または熔融物のそれとは異なっていることを示唆している。

第9図には流動パラフィンを分散媒とした系について Casson プロットの勾配 k_1 から求めた η_{∞} と粒子濃度との関係を示す。CB では11%, PR (パーマネントレッド4R-顔料), K (カオリナイト) では20%, B では40%の粒子濃度まで直線関係が成り立つ。このような直線関係が成立することは、 D の高いところで粒子が個々に分離しているためと考えられる。しかし、さらに粒子濃度を高めれば、 η_{∞} は c とともに急速に上昇する。



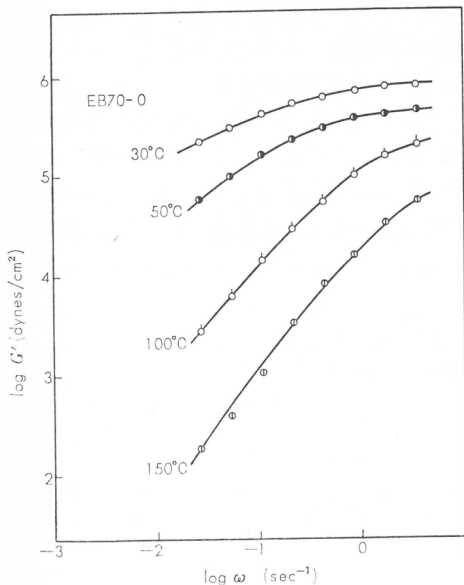
第10図 EB70-0 の種々の温度における η' の周波数依存性



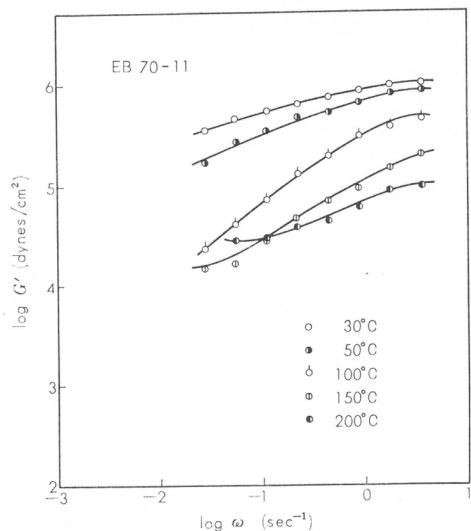
第11図 EB70-11 の種々の温度における η' の周波数依存性

で与えられる塑性粘度およびみかけの粘度 η_a のせん断速度依存性に対しても、高温、低せん断速度において粒子の効果が顕著に現われる。

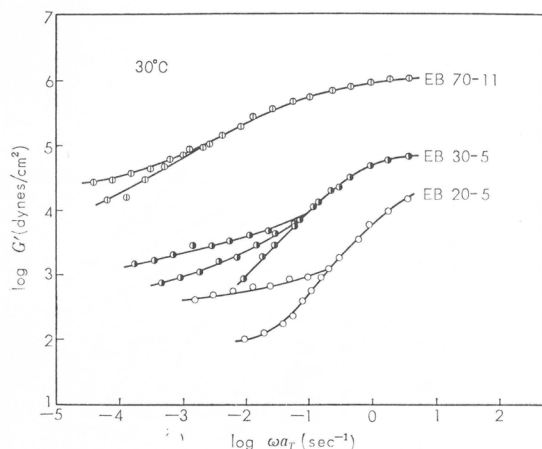
第10図および第11図に対応する動的剛性率 G' を第12図および第13図に示した。粒子の影響はやはり高温の低周波数領域で現われ、粒子を混合した系の G' は一般の高分子液体の場合とは非常に異なり、第13図でみられるように、周波数が低くなっても急速に低下することなく平坦部を示すようになる。 G' 曲線を横軸に沿って平行に移動させて時間-温度の重ね合わせを試みた結果の一例を第14図に示す。周波数の高いところでは重ね合わせは良好であるが、周波数の低いところでは重なり合わない。そして高い温度における実験結果が、重ね合わせを行



第12図 EB70-0 の種々の温度における G' の周波数依存性



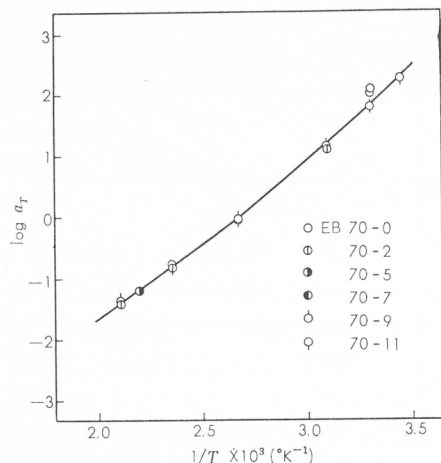
第13図 EB70-11 の種々の温度における G' の周波数依存性



第14図 EB70-11, EB30-5 および EB20-5 の 30°C における合成曲線

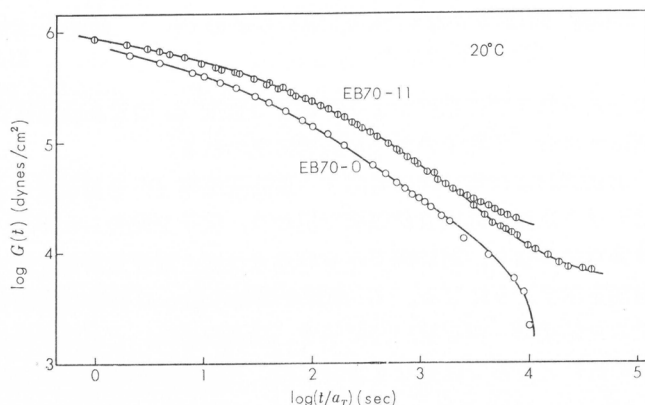
cm² 程度の平坦部をもっていることがわかる。

最近 Hoffman と Myers¹⁰⁾ が濃度 37vol % の粘土-ポリブテン系および 24% 炭酸カルシウム-ポリブテン系の G' および G'' についてこれと類似した結果を報告している。そして G' あるいは G'' 曲線を時間軸に沿って水平に移動したのち、分散媒の粘度の比だけ垂直方向に移動させると、1本の合成曲線が得られると述



第16図 EB70 の種々の粒子濃度における a_T の温度による変化

なったのちに、異常に高い値を示している。これらの様子は η' あるいは η_a についても同様にみられる。第15図には、EB70-11およびEB70-0の系について測定された緩和剛性率 $G(t)$ の合成曲線が示されている。前者の曲線は 20°C と 50°C の実験結果を重ね合わせたものである。なお測定はひずみを 20, 30, 40% と変えて行なったが $G(t)$ のひずみ依存性はまったく認められなかった。この図からも、粒子を含んだ系の $G(t)$ 曲線は長時間域で重なり合わず、しかも G' の場合と同様に 10⁴ dynes/



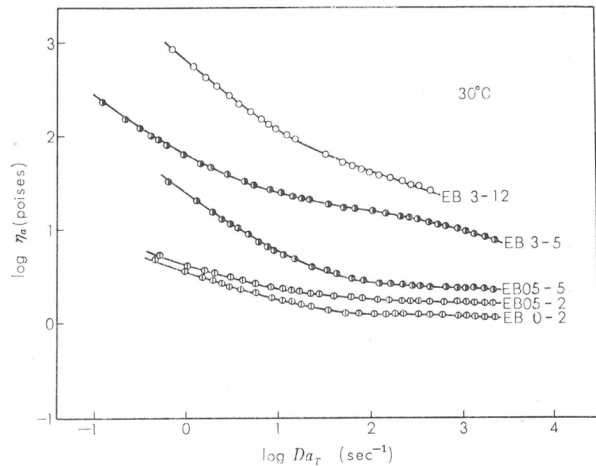
第15図 EB70-0 および EB70-11 の 20°C における緩和剛性率の合成曲線

べている。しかし第11図、第13図など著者らの実験結果は、そのような水平および垂直方向の移動を行なっても重なり合わない。第14図、第15図に示されたように長時間領域におけるレオロジー的性質に対して時間-温度の重ね合わせが不可能であることに対して適当な解釈を与えることは現在のところ困難である。

重ね合わせが可能である短時間領域のデータを重ね合わせる際に得られた移動係数 a_T と温度の関係を、粒子濃度の異なる種々の系について示したのが第16図である。この図には η' , G' , η_a および $G(t)$ のデータを重ね合わせて得られた a_T の値が同時にプロットされている。この図から明らかなように、各種のデータから求められた a_T の温度依存性はすべてよく一致

し、しかも粒子の濃度ともまったく無関係である。このような事実は、少なくとも短時間領域における分散系のレオロジー的性質が媒体すなわち高分子溶液のレオロジー的性質の温度依存性だけによって決定されることを意味する。

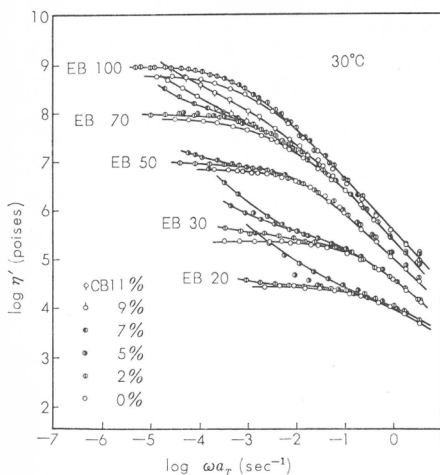
ここでは主として高分子濃度が70%のものについて述べてきたが、まったく同様のことが高分子濃度20%以上の溶液を分散媒とする系についても一般的にいえる。第17図には高分子濃度の低い(0, 0.5, 30%) 試料について10~100°Cで測定された η_a の30°Cにおける合成曲線を示した。この図から明らかなように、高分子濃度の低いときは、粒子濃度のかなり高い試料も含めて低いせん断速度まで時間-温度の重ね合わせが可能である。これらの場合にも a_T 対温度曲線は粒子濃度と無関係となる。



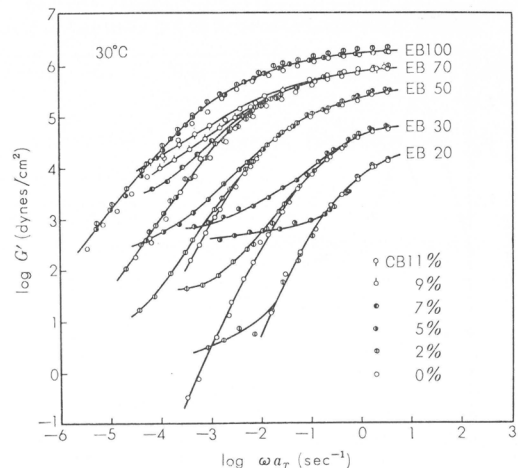
第17図 EB の濃度の低い系の 30°C における η_a の合成曲線

5. 粒子および高分子濃度の影響

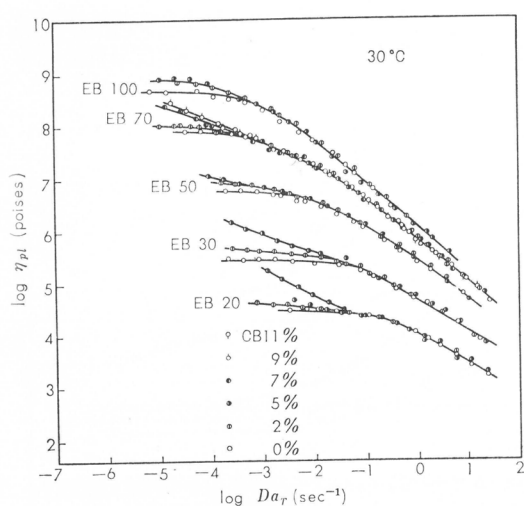
第18図、第19図および第20図に種々の高分子濃度および粒子濃度の系について得られた η' 、 G' および η_{pl} の合成曲線を示した。時間-温度の重ね合わせが不可能な領域においては、図の複雑さをさけるために 150°C におけるデータだけを示した。これらの図から明らかなように、粒子が存在するときには長いタイムスケールにおいて異常な挙動が現われ、粒子量の増加とともに異常性は顕著になる。しかし短時間域においては、粒子濃度がかなり高くても粒子の影響はほとんど認められない。第21図には高分子濃度の低い系の η_{pl} の合成曲線を示した。この場合にも、低いせん断速度領域で粒子の効果がいくぶん認められ、 η_{pl} の値を高くしてい



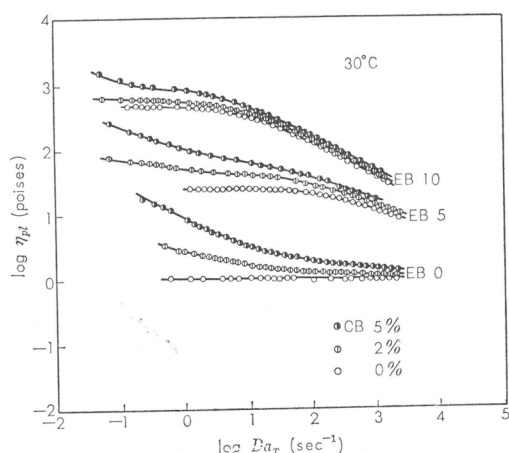
第18図 種々の EB および CB 濃度の系の η' の合成曲線



第19図 種々の EB および CB 濃度の系の G' の合成曲線

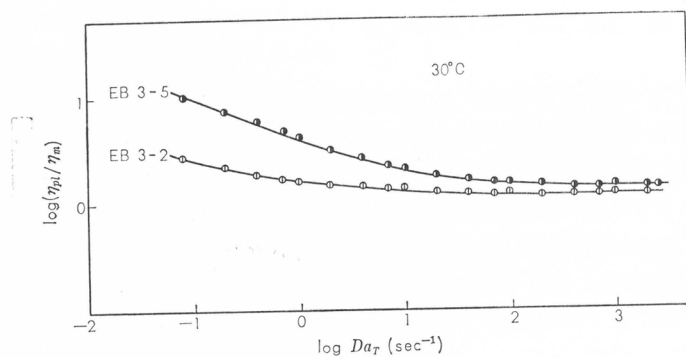


第20図 種々のEBおよびCB濃度の系の η_{pl} の合成曲線

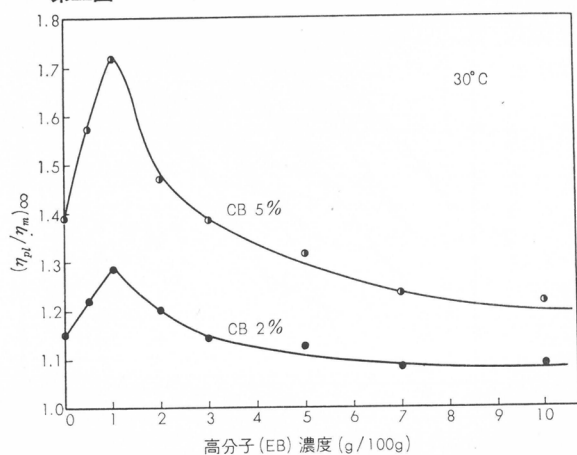


第21図 種々のEBおよびCB濃度の系の η_{pl} の合成曲線

る。この傾向は高分子濃度が低いほど著しい。さらに第18図～第21図をとおして明らかなように、上述の長時間域における粒子の異常な影響もまた高分子の濃度が低くなるとともに顕著になる。



第22図 EB3-5およびEB3-2の $\log(\eta_{pl}/\eta_m)$ のせん断速度依存性



第23図 CB濃度5%および2%の系の $(\eta_{pl}/\eta_m)_\infty$ のEB濃度依存性

著者らは、各粒子濃度における η_{pl} を分散媒の粘度 η_m で割った値の対数 $\log(\eta_{pl}/\eta_m)$ の $\log D$ に対するプロットは、分散媒の流動特性が差し引かれて粒子の効果だけを示すものであることを報告した⁶⁾。EBとCBの系に対するそのようなプロットの一例を第22図に示した。図の曲線は D が高くなると一定値を示すようになる。この一定値 $(\eta_{pl}/\eta_m)_\infty$ を粒子濃度一定の系について高分子濃度に対してプロットすると第23図のようになる。 $(\eta_{pl}/\eta_m)_\infty$ は初め濃度とともに増大し、濃度1%附近で極大値をとったのち、次第に低下する。第20図などからわかるように、高分子の濃度が20%以上になると、その値はほとんど1となる。このように $(\eta_{pl}/\eta_m)_\infty$ が

1%附近で極大をとる理由は現在のところ明らかではないが、高分子(EB)と固体粒子(CB)との特別な相互作用を反映しているものと考えられる。

6. 分散系にみられる非線形粘弾性

上に述べてきたような線形粘弾性の動的測定においては、試料に単一周期の正弦ひずみを与えるときには、応力は一般に位相はずれているが周期は同じである正弦応力となる。このときひずみと応力のリサージュ図形はだ円となる。しかし分散系において、粒子が多量に混入した系ではリサージュ図形は正確なだ円とならず、ひずみを生じる。そして応力が基本調波(入力ひずみと同じ周波数を有する正弦波)以外に3倍、5倍など奇数倍の周波数をもった高調波を含むようになる。最近 Philippoff¹¹⁾ は、高分子溶液の動的粘弾性の測定において、ひずみの振幅を非常に大きくするとき、同様の現象がみられることを報告している。ただし、高分子溶液においては数百%のひずみを与えたときに、わずかに数パーセントの非線形粘弾性挙動を示すのに対して、粒子分散系においては10%程度のひずみに対しても著しい非線形粘弾性を示すようになる。ここでは省略するが、われわれはボルツマン重畳原理を拡張することによって、このような高調波応力を生じる非線形粘弾性体における複素弾性率などを定義し、ねじれ振動レオメーターで測定される高調波を含む応力の時間変化から非線形粘弾性パラメーターを決定する方法について報告した^{12),13)}。このような非線形粘弾性の研究は今後の重要な課題である。

文 献

- 1) T. C. Patton "Paint Flow and Pigment Dispersion", Interscience Pub. Inc., New York (1964) Chap. 1.
- 2) S. H. Maron, I. M. Krieger, "Rheology Vol. 3" (F. R. Eirich ed.), Academic Press, New York (1960) p. 121.
- 3) 小野木重治, 日化, **87**, 1245 (1966)
- 4) 小野木重治, 升田利史郎, 日化, **88**, 231 (1967)
- 5) R. S. Porter, J. F. Johnson, *Chem. Rev.*, **66**, 1 (1966)
- 6) 小野木重治, 升田利史郎, 松本孝芳, 日化, **88**, 854 (1967)
- 7) 小野木重治, 升田利史郎, 松本孝芳, 日化, **89**, 464 (1968)
- 8) 小野木重治, "レオロジー要論", 槇書店 (1959) p.11
- 9) N. Casson, "Rheology of Disperse Systems" (C. C. Mill ed.), Pergamon Press, London (1959) p. 84
- 10) R. D. Hoffman, R. R. Myers, "Fourth International Congress on Rheology" (E. H. Lee ed.), Interscience, New York (1965) Part 2, p.693
- 11) W. Philippoff, *Trans. Soc. Rheology*, **10**, 317 (1966)
- 12) 小野木重治, 升田利史郎, 松本孝芳, 第16回レオロジー討論会(札幌)要旨集 (1967) p.31
- 13) 小野木重治, 升田利史郎, 松本孝芳, 材料, **17**, 372 (1968)

高分子稀薄溶液からの単結晶の生成

中 島 章 夫*

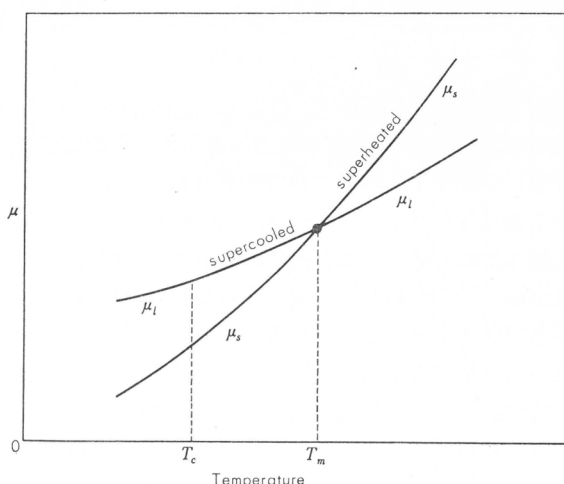
1. 緒 言

稀薄溶液から高分子の単結晶が生成する過程は、最初コイル形態で溶液中に存在した高分子鎖が、一定の長さの結晶構造をとったシーケンス毎に折りたたまれて、終局的にはラメラ状の単結晶を生成する過程である。したがって、この過程には溶液の物性特に溶液中における鎖のコンホメーション、および高分子の結晶構造、ならびに界面における鎖の形態など、溶液と固体を結ぶ領域に関する考慮が必要となるわけである。クリスタリットの長さが無限大であるような高分子結晶の融点（ここでは溶媒中での）は平衡融点と呼ばれるが、これを T_m で表示すると、 T_m ではこの無限大結晶の自由エネルギーはこの高分子の液体の自由エネルギーに等しい。換言すると T_m ではこの高分子の結晶の化学ポテンシャル μ_s は溶液中における高分子液体の化学ポテンシャル μ_l に等しい。いま、単結晶生成の自由エネルギーを ΔF とすると ΔF は次式で与えられる¹⁾。

$$\Delta F = \sum_i N_i A_i \sigma_i + (\mu_s - \mu_l) (N/N_A) \quad \dots\dots\dots(1)$$

右辺第1項は界面自由エネルギー、第2項はバルク自由エネルギーに関するもので N_i 、 A_i 、 σ_i は i 型表面にある分子数、1分子あたりの断面積、表面自由エネルギーで、存在するすべての表面に関する和 $\sum_i$ がとられる。

また、 N は1個の単結晶に含まれる分子の総数であり、 N_A はアボガドロ数である。 μ_s ならびに μ_l の温度依存性は第1図で与えられるから $\mu_s - \mu_l > 0$ 、すなわち T_m より上の温度では ΔF は常に正で単結晶は生成せず、溶液中で高分子はコイル状で分散し、 T_m よりはるかに高い温度では鎖の形態は良好溶媒中でのそれである。一方、 T_m より低い温度では $\mu_s - \mu_l < 0$ で、溶液は過冷却状態にあるわけであるが、式(1)の ΔF は N の小さい時は正で N の増加と共に極大



第1図 結晶および液体の化学ポテンシャル μ_s 、 μ_l の温度依存性、 T_m は融点、 T_c は結晶化温度を示す。

を通り負に移ってゆく。 $\Delta F < 0$ では過冷却溶液から単結晶が生成してくることになる。温度を T_m より下げると、結晶化の始まる温度を T_c^* とすると、 T_c^* では1個の安定な結晶核の表面寄与を含めた自由エネルギーが、液体高分子の自由エネルギーに等しい。単結晶の調製は T_c^*

* 京都大学工学部高分子化学教室

以下の結晶化温度 T_c で行なわれるわけである。 T_c^* 以下の温度では高分子セグメント同志の牽引力が、内部回転をしている隣接セグメントを特定の位置に固定するに充分大きい。これを溶媒の側からみると、溶媒—高分子セグメント相互作用がセグメント—セグメント相互作用より劣勢であることになる。

糸状分子の溶液中におけるひろがりを鎖端間距離の2乗平均で与え、理想状態でのそれを $\langle R_0^2 \rangle$ (unperturbed dimension) で表示すると、このひろがりは Θ 温度で達成され、その温度傾斜は、たとえばポリエチレン²⁾、ポリプロピレン³⁾ の場合 $d \ln \langle R_0^2 \rangle / dT < 0$ であることが知られている。 Θ は一般に溶媒がより不良である程、より高い温度である^{4,5)}。Richard⁶⁾ は

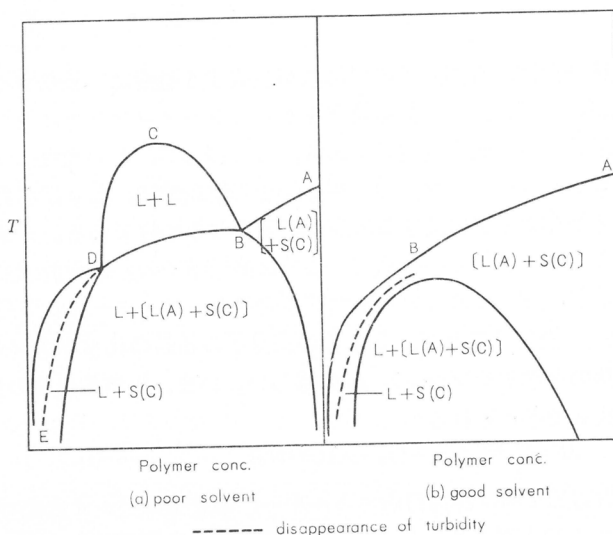
結晶性高分子—溶媒系の相図を“悪溶媒系”と“良溶媒系”で第2図の(a), (b)のごとく区別している。この区別は液体—液体(L-L)相平衡の含まれる系を悪溶媒としているわけで、これは高分子セグメントを結晶セグメントCと非晶セグメントAとする場合、Cと溶媒の相互作用エネルギーがプラスすなわち吸熱であるような系を“悪溶媒系”としていることになる。ここで、結晶性高分子の融解曲線を考えると、完全結晶を対象とする場合、このものの溶媒中での平衡融点 T_m は次式で与えられる⁷⁾。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_1} (v_1 - x_1 v_1^2) \quad \dots\dots\dots(2)$$

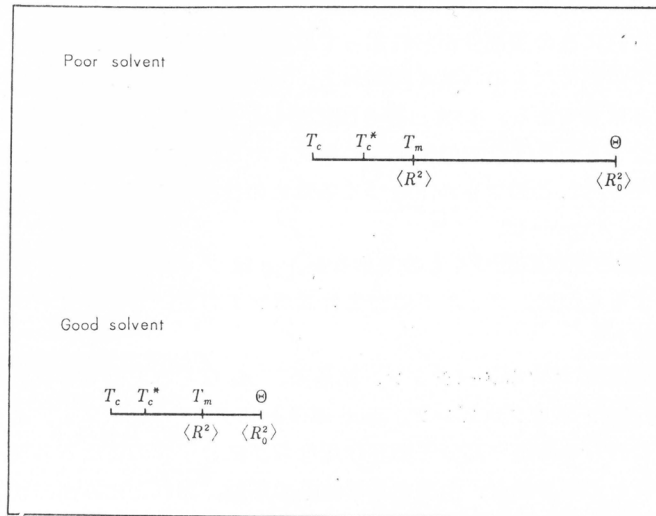
すなわち、同一の高分子種 (T_m^0 は完全結晶のバルクの平衡融点、 V_u は高分子の繰返し単位のモル容、 ΔH_u は高分子の繰返し単位あたりの融解熱) を用い、同一の濃度 (v_1 は溶媒の体積分率) で比較する場合、融点降下 ($T_m^0 - T_m$) は溶媒のモル容 V_1 が大きい程、また溶媒—高分子相互作用パラメーター x_1 が大きい (より悪い溶媒) 程小さい。式(2)の関係は第2図(b)の曲線ABに対応し、たとえばポリエチレンの n -オクタン、 n -ヘキサデカンなどのいわゆる“良溶媒系”で全濃度域で成立することが確かめられている⁸⁾ が、ジフェニルエーテルなどの悪溶媒系では第2図(a)のような様相を呈し、AB部分では式(2)の関係が明確に捕捉されるが、より低い高分子濃度では、融解曲線はDEのコースをたどることになる。単結晶の調製には通常0.1%程度の溶液が用いられるから、この濃度での T_m を以下問題とする。

一方、 Θ 温度は“悪溶媒系”については分子量無限大高分子の L-L 曲線の極大点の温度として観測され、 Θ は明らかに T_m より高温にある ($\Theta > T_m > T_c^*$)。第2図(b)型の“良溶媒系”については Θ の実測値はまだ知られていない (この場合は極限粘度数、第2ビリアル係数の温度依存性から Θ が評価できるが) が、 Θ は当然 T_c^* より高温で、かつ T_m より高温あるいは場合によっては T_c^* と T_m の間にあることが想像される。

以上のように悪い溶媒程、 Θ 、 T_m 、 T_c^* のいずれもが高温に位置し、かつ $(\Theta - T_c^*)$ の値が大きい。したがって、 T_c^* で過冷却状態にある溶液中での鎖のコンホメーションを考えると悪い溶媒程、unperturbed dimension より小さいひろがりであり、それだけ核の生成に都合の

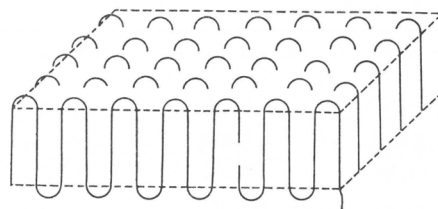


第2図 結晶性高分子—溶媒系の相図⁶⁾

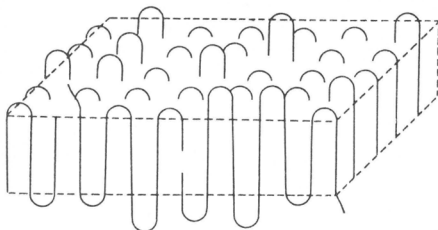


第3図 良および不良溶媒系での Θ 温度, 平衡融点 T_m , 限界結晶化温度 T_c^* , 結晶化温度 T_c と分子鎖のひろがり $\langle R^2 \rangle$ 。 $\langle R_0^2 \rangle$ は非摂動ひろがり。

よい状態にあるといえよう。ある結晶化温度 T_c が選ばれた場合, 過冷却状態で鎖は平均的には $\langle R^2 \rangle$ ($\langle R_0^2 \rangle$ より小さい) のひろがりであるが各鎖はそれぞれの R^2 を示し, 式(1)で $\Delta F < 0$ の条件が満たされることによって単結晶に移行してゆくわけで単結晶生成において, 溶媒の性質は Θ , T_m , T_c^* を通じて反映すると共に, 溶媒—高分子相互作用は単結晶の各表面, 特に

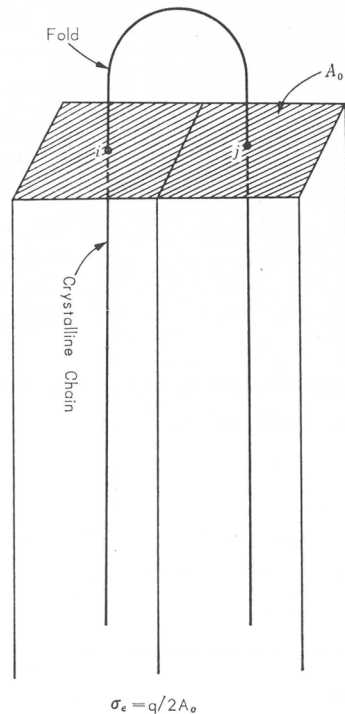


(a) Regular smooth surface



(b) Irregular rough surface

第4図 単結晶表面状態



第5図 分子鎖の有効断面積 A_0 とフォールド

おりたたみ面 (fold surface) の状態に表面自由エネルギー σ を通じて影響を与えてくる。

鎖の隣り合った位置に次の鎖部分がおれ曲って単結晶ができる場合、ラメラのおりたたみ面が規則的なものと不規則性なもの (第4図(a)および(b)) が考えられるが、これら表面状態は温度、溶媒に依存するはずである。いま、第5図に示したように分子鎖の有効断面積を A_0 とし、鎖のおりたたみ部分 (i から j までの鎖部分) をフォールド (fold) と呼ぶと、おりたたみ面の表面自由エネルギー σ_e は、このフォールドをつくるための仕事 q と近似的に次の関係にある⁹⁻¹¹⁾。

$$\sigma_e = q / 12A_0 \quad \dots\dots(3)$$

A_0 は高分子の結晶鎖の充填に基づくものであるが、 q はフォールドを形成する非晶鎖のコンホメーションに関係するもので、フォールドに含まれるボンドの数、コンホメーションエネルギーから評価できる量である。

本研究では、結晶鎖のコンホメーション、結晶系、 A_0 などを異にする代表的な高分子として、ポリエチレン、isot-ポリプロピレン、isot-ポリ4-メチル-ペンテン1、ポリオキシメチレンの4種を用い、これらを溶媒-高分子相互作用ならびに分子容の異なる各種溶媒から稀薄溶液で等温結晶化を行なわせる場合、生成する単結晶の形態、おれたたみ面の状態などに与える主として溶媒、温度の効果について論ずる。この目的のため、電子顕微鏡写真、電子線回折、X線の広角ならびに小角回折、融解温度、DSC、などの観測ないし測定が行なわれた。

2. 実 験

2.1 試 料

高分子試料は4種類で、これらに関するデータは第1表に記載し、またそれらの結晶分子鎖構造を第6図に示した。使用した溶媒は計13種 (第2表参照) である。

第1表 高分子試料

	ポリエチレン (PE)	isot-ポリプロ ピレン (it-PP)	isot-ポリ4-メチ ル-ペンテン-1 (it-P4MPI)	ポリオキシメチ レン (POM)
分子鎖の結晶構造 A_0 ($\text{\AA}^2$)	平面ジグザグ 18.3	3 ₁ らせん 34.84	7 ₂ らせん 87.05	9 ₈ らせん 7.37
結晶系	斜方 $a=7.40\text{\AA}$ $b=4.93$ $c=2.534$	単斜 $a=6.65\text{\AA}$ $b=20.96$ $c=6.50$ $\beta=99.3^\circ$	正方 $a=b=18.66\text{\AA}$ $c=13.80$	六方 $a=b=4.46\text{\AA}$ $c=17.30$
融解熱, Δh_f (erg/cm ³) T_m 測定用試料	2.9×10^9 高圧結晶化物	1.76×10^9 分別試料 ($M=4.2 \times 10^5$) を真空中, 150°C で68時間結晶化したもの	1.2×10^9 分別試料を 232°C で4.5時間結晶化したもの	2.7×10^9 トリオキサンを固相で γ 線重合したもの
T_m^0 ($^\circ\text{C}$) 単結晶作成用の試料	138.7 Sholex6009 分別物	177.2 Noblen S-100, 分別物	244.1 TiCl ₄ -Et ₃ Al系, 50°C で重合し、 分別した高タク テイシチー物	187.0 デルリン分別物

2.2 希薄溶液からの単結晶の調製

単結晶の調製装置は別報¹²⁾に記載した。溶液濃度はいずれの高分子の場合も0.1%とし、等

温結晶化の場合は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度で温度を一定にし、また徐冷の場合は溶解温度以上にした溶液を、3日かけて室温にまでもたらしした。調製法の詳細は別報¹²⁾を参照されたい。

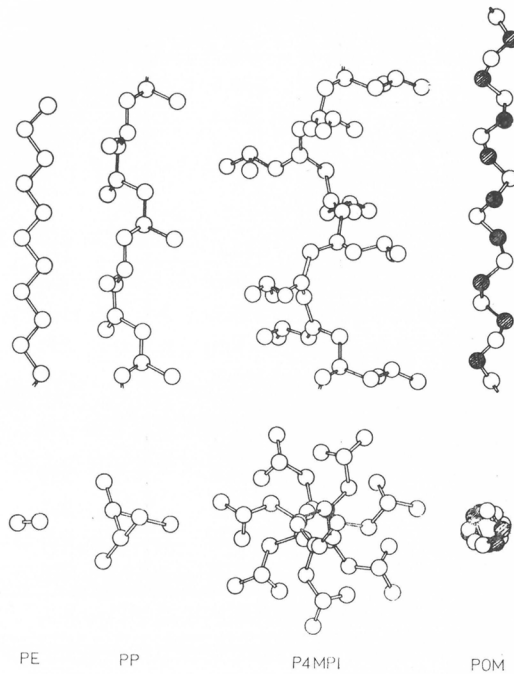
2.3 測定装置

電子顕微鏡写真は日本電子製 JEM-7型で、電圧 80KV、倍率は 1500~3000 で撮影した。電子線回折も同機によった。X線装置は理学電機製のものです、広角ならびに小角回折を写真法で測定した。小角散乱図形から単結晶の層厚を求めた。差動熱量計 (DSC, Differential Scanning Calorimeter) はパーキンエルマー製の Model DSC-1 である。

2.4 熱力学量の測定

溶媒—高分子相互作用係数 χ_1 は第1表の T_m 測定用試料を用い、高分子濃度 0.1% (すなわち $v_1=0.999$)

で T_m を測定し、式(2)から求めた。このようにして求められた χ_1 は T_m における数値である。また第1表の T_m^0 はこの試料をバルクの状態でディラトメータに入れ、体積—温度曲線を求めて決定した。



第6図 ポリエチレン(PE), ポリプロピレン(PP), ポリ4-メチルペンテン-1 (P4MPI), ポリオキシメチレン (POM) の結晶分子鎖構造

3. 結果と考察

3.1 溶媒—高分子相互作用係数

溶媒の特性としては溶媒モル容 V_1 , ならびに溶媒—高分子相互作用パラメーター χ_1 を用いることにし、 χ_1 は式(2)から求めた。 T_m におけるこれらの数値を一括して示すと第2表の通りである。

第2表 溶媒の特性を示すパラメーター

溶 媒	T_m ($^\circ\text{C}$)	V_1 (cm ³ /mole) (at T_m)	χ_1 (at T_m)	$(1-\chi_1)/V_1 \times 10^3$ (at T_m)
(a) ポリエチレン ¹²⁾				
n-オクタン	119.2	181	0.29	3.92
n-ヘキサデカン	125.0	322.8	0.15	2.63
デカリン	108.7	177.7	0.097	5.08
テトラリン	112.6	145.7	0.37	4.32
トルエン	109.9	116.5	0.44	4.81
p-キシレン	111.1	134.8	0.38	4.59
ジフェニルエーテル	122.0	138.8	0.52	3.46

(b) isot-ポリプロピレン¹³⁾

デカリン	131.3	185.5	0.15	4.58
テトラリン	136.5	148.5	0.41	3.97
n-ヘキサデカン	153.4	332.8	0.27	2.19
α -クロロナフタレン	149.3	205.1	0.46	2.63
ジベンジルエーテル				

(c) isot-ポリ-4-メチル-ペンテン-1¹⁴⁾

デカリン	123.0	176	-0.40	7.96
キシレン	127.5	138	-0.04	7.56
テトラリン	145.8	149	0.11	6.02
n-ヘキサデカン	187.4	344	-0.06	3.09
ジフェニルエーテル	195.5	206	0.47	2.58

(d) ポリオキシメチレン¹⁵⁾

フェノール	119.4		-0.61	
m-クレゾール	132.7	239	-0.09	4.56
フルフリルアルコール	146.5	221	0.21	3.57
ベンジルアルコール	153.2	272	0.32	2.50
アセトフェノン	161.3	332	0.35	1.96

3.2 稀薄溶液からの等温結晶化時におけるラメラ厚の時間的变化¹⁶⁾

ポリエチレン稀薄溶液 (0.1%溶液) を一定の結晶化温度に保ち, 各時間毎に結晶を取り出してそのラメラ厚を測定した結果を第3表に示した。

第3表 ポリエチレンの希薄溶液からの結晶化におけるラメラ厚の時間的变化¹⁶⁾

溶媒はテトラリン(A~E), n-ヘキサデカン(F, G)

記号	重合度	結晶化温度 (°C)	過冷却度 (°C)	誘導期	結晶時間 (時間)	ラメラ厚 (Å)
A	1010	77.2	35.4	3分	2.17	114
					5.17	114
					17.17	116
					44.50	116
B	290	84.8	25.8	20~25分	2.62	128
					6	131
					16	131
					23.75	131
C	3070	84.8	25.8	12~14分	2	120
					5	126
					24	131
					145	130
D	5420	84.8	25.8	12~14分	2.50	127
					6.75	127
					15	127
					25	127
E	1010	89.8	22.8	4時間	5.50	135
					10	140
					24	147
					95.33	146
F	2050	106.6	18.4	4時間	6.50	163
					12	166
					141	166
G	350	106.6	18.4	8時間	72	167

表中の誘導期は溶液が濁り始めるまでの時間を示す。表から明かなように、稀薄溶液中での等温結晶過程においてラメラ厚は変化しないか、変化しても極めてわずか(せいぜい10Å程度)であるといえる。これをバルク状態での等温結晶化時のラメラ厚の変化, すなわち 128.2°C での結晶化でラメラ厚が 180Å (20分) から 300Å (10⁴分) まで変化するという Hoffman ら¹⁷⁾の結果と比較すると, その相異は極めて顕著である。この結果は, 層厚と結晶化温度の関係について, Peterlin らの熱力学平衡理論^{18~21)} よりむしろ Hoffman らの速度論に基づく理論^{9, 22)} を支持するものといえよう。前者の理論は実際に存在する結晶の自由エネルギー密度を取り扱うもので, 非晶状態の高分子からフォールドを含む結晶が生成する動的過程は取扱っておらず, この理論から得られる結論は稀薄溶液およびバルクのいずれから形成された結晶にも適用できるはずであるが, 前述のように結果は両者と顕著に相異している。もちろん, 厚化現象自体には平井ら²³⁾の厚化核生成や, Peterlin²⁴⁾や Hoffman¹¹⁾の鎖および鎖端の鎖軸方向での移動による解釈で考慮されるべきであるが, 第3表の実験では溶液中での等温結晶化時の時間依存が取扱われており, 単離された単結晶のアニーリングが取り扱われているのでないことに留意すべきである。

さて, 第3表の結果を見ると, 同一の結晶化温度では, 層厚は分子量にほとんど依存しない(B, C, D ; F, G を比較)し, また層厚の時間変化は極めてわずかであるかあるいはない。このわずかな変化は折りたたみ面の平滑化, あるいは結晶の内部欠陥の改良に帰せしめられるであろう。しかしながら, ここで用いた結晶化温度, すなわち 110°C 以下の温度で(高柳らは鎖軸方向の分子運動の転移温度として 110°C を指摘している)層厚の時間変化は無視できる程度で, 鎖軸方向への鎖移動が近似的に制約されていると仮定すると, ここで観測されたラメラ厚 l は Lauritzen, Hoffman⁹⁾の速度論から導かれる生長核の長さ l_g^* に等しいことになり, 次式が適用されることになる。

$$l = l_g^* = \frac{kT_c}{d_0\sigma_s} + \frac{2\sigma_{e(k)}T_m}{\Delta h_f(T_m - T_c)} \quad \dots\dots(4)$$

ここで, k は恒数, d_0 は分子鎖の有効巾, $\sigma_{e(k)}$, σ_s はそれぞれ単結晶の折りたたみ面ならびに側面の表面自由エネルギー (erg/cm²), Δh_f は完全結晶の融解熱 (erg/cm³), T_m は溶媒中での平衡融点, また T_c は結晶化温度である。

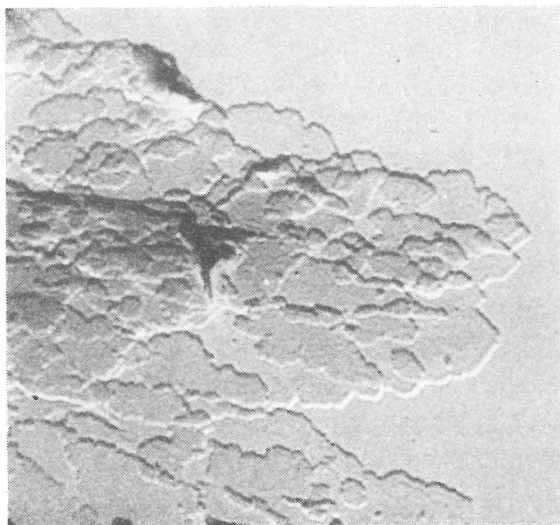
第3表の実験結果から明かなように, 稀薄溶液からの等温結晶化では層厚の時間的変化は無視できる程度に小さく, 単結晶の層厚を生長核の厚みに等しいと考えて式(4)から表面自由エネルギーを評価することができることが結論される。

3.3 各種溶媒から生成した単結晶の形態

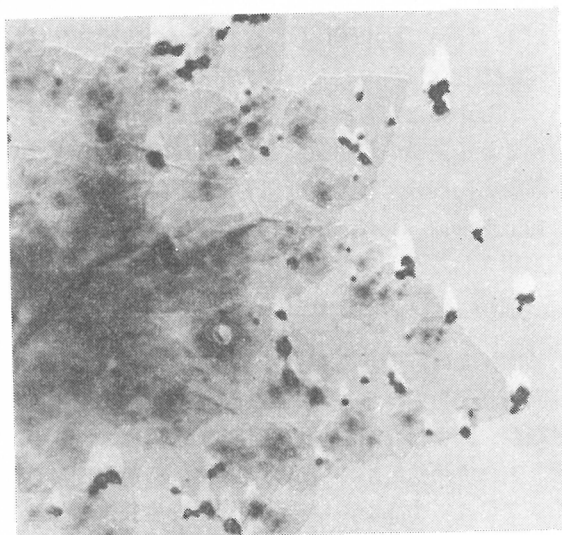
本研究に用いた高分子, 溶媒の各種組合せの系のうち単結晶の生成ならびに生成した単結晶の形態について詳細の発表されたものは比較的少数であり, 以下には各高分子ごとに, 主に結果の発表されていない系を中心に述べる。

a. ポリエチレン

ポリエチレン単結晶の morphology については極めて多くの報告があり, 特にキシレン²⁵⁾では多くの知見が得られている。本研究では第2表に示したようにキシレンの他に6種の溶媒系を検討したのであるが, このうち単結晶の形態が報告されているものにはn-オクタン²⁶⁾, テトラリン²⁷⁾, トルエン²⁸⁾系などがある。そこで, 筆者らは溶媒分子容 V_1 と x_1 の効果を検討する目的で特に V_1 が大きくて x_1 が比較的小さい溶媒としてn-ヘキサデカン, また V_1 は大きくないが x_1 の大きい溶媒としてジフェニルエーテルを用いて調製した結晶について, 電子顕微鏡写真を撮影した。結果の1部はすでに別報^{12, 29)}に示したが第7図および第8図に写真を示す。すなわちジフェニルエーテルの場合は別報に示したような六角形や, 第8図に見られる



第7図 n-ヘキサデカン系から 92.8°C で結晶化したポリエチレン単結晶の電子顕微鏡写真



第8図 ジフェニルエーテル系から 103°C で結晶化したポリエチレン単結晶の電子顕微鏡写真

如き星型の板状晶がえられ、またn-ヘキサデカンの場合は第7図に示したように樹枝状晶が観測される。デカリンからの単結晶の morphology については今後検討する必要があるが、デカリンを除く第2表の溶媒系からは、明確に識別できるラメラ晶が生成することが電子顕微鏡による観測から確められたわけである。

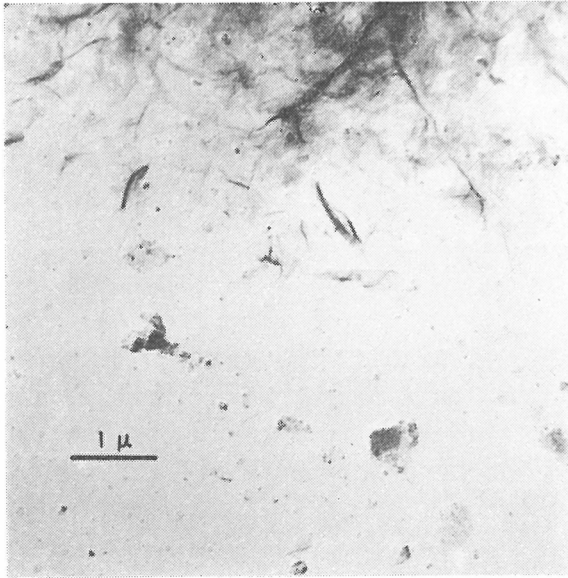
b. ポリプロピレン

it-PP の単結晶を作る試みは多くなされてきたが、明確な形の単結晶の取得はかなり困難であるようである。これは、このポリマーの結晶系が単斜系であり、また分子鎖の単位胞への充填³⁰⁾が単純でなく、かつ多形現象が存在すること、さらに試料が100%アイソタクチックでないことなどに起因するものと考えられる。最近、Morrow³¹⁾が α -クロロナフタレンから、また小島³²⁾は α -クロロナフタレンならびにカルビトールからかなり明確な形態の単結晶を報告しているが、X線小角散乱によるラメラ厚の測定は今までのところ行なわれていない。

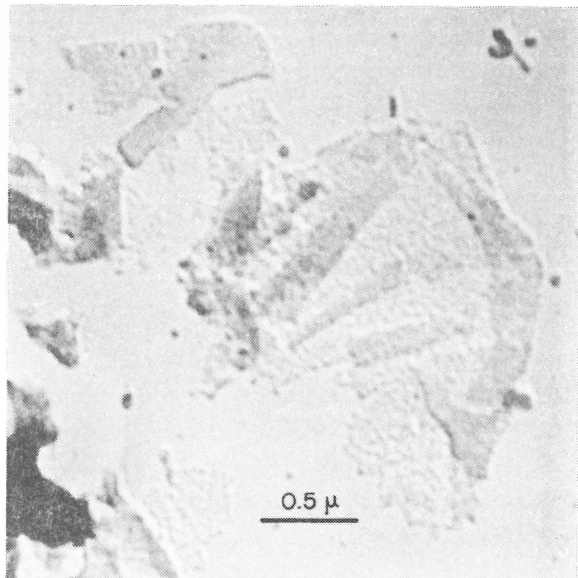
筆者らは以前の研究⁵⁾で it-PP と各種溶媒との熱力学相互作用を詳細に検討したが、そのうち、デカリン、テトラリン、n-ヘキサデカン、ジベンジルエーテル、ならびに α -クロロナ

フタレンについて稀薄溶液から単結晶の調製を試みた。結晶化は窒素気流中で等温的に行ない24～74時間で生成結晶を取り出した。

第9図はデカリン、60℃で等温結晶化したものの電子顕微鏡写真である。デカリンは第2表で明かなように用いた溶媒中では最も良好な溶媒というべきで、結晶は形の悪いピラミッドが圧しつぶされたような様相を呈しており、後出の P4MP1 のデカリン系からの結晶(第15図)と類似性がある。第10図はテトラリン、75℃での生成物であり、この場合も結晶の形は不明確

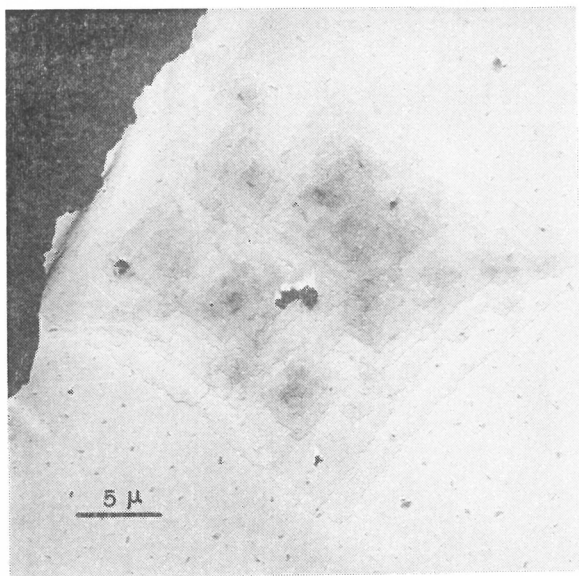


第9図 デカリン系から60.5℃で結晶化したポリプロピレン単結晶の電子顕微鏡写真

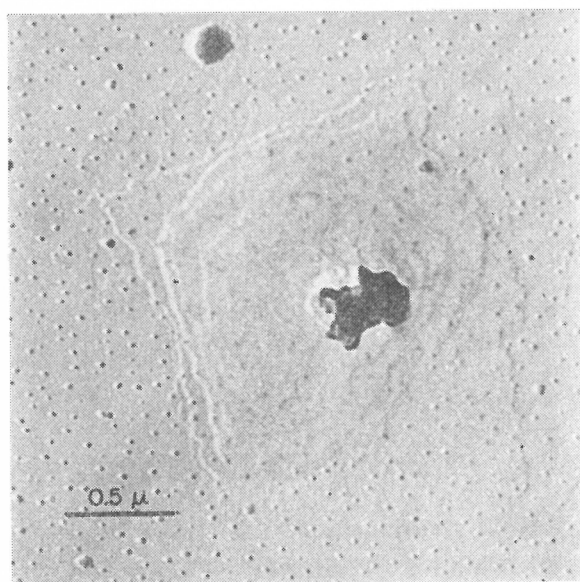


第10図 テトラリン系から75.1℃で結晶化したポリプロピレン単結晶の電子顕微鏡写真

である。第11, 12図はn-ヘキサデカンからの結晶であり、この場合、正方形に近いかなり明確な形の単結晶が生成しているといえよう。n-ヘキサデカンは第2表に示すごとく x_1 は比較的小さいがモル容 V_1 の大きい溶媒で、このような結果はポリエチレンや P4MP1 の同溶媒系での結果と類似的である。 α -クロロナフタレン系では、第13図に示すように細長い帯状の単結晶

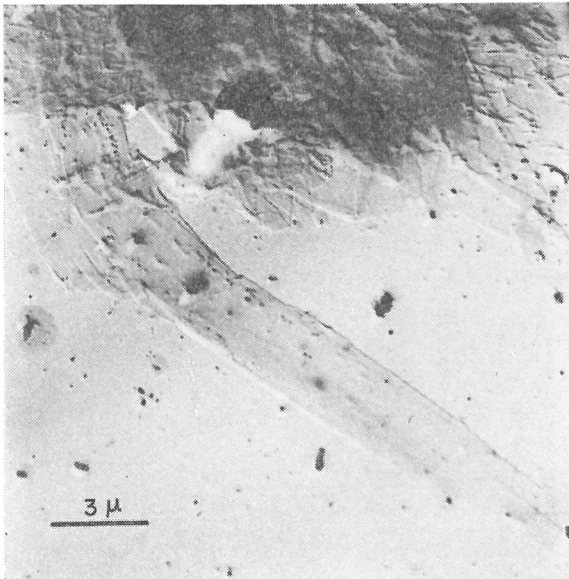


第11図 n-ヘキサデカン系から72.9°Cで結晶化したポリプロピレン単結晶の電子顕微鏡写真

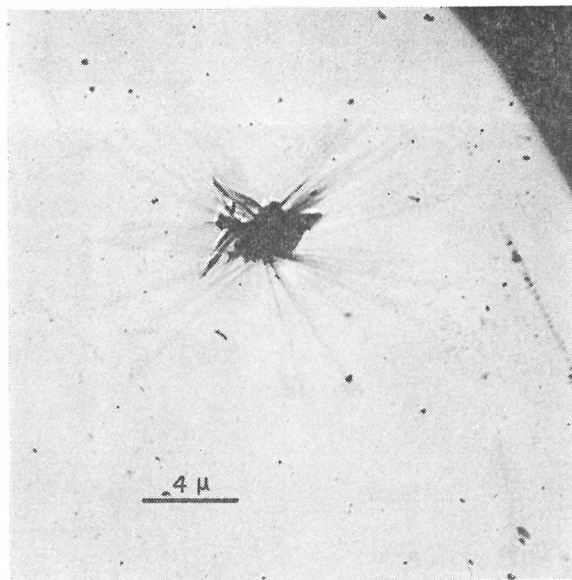


第12図 n-ヘキサデカン系から90°Cで結晶化したポリプロピレン単結晶の電子顕微鏡写真

が得られた。Morrow, 小島の指摘するように, この系ではかなり明確な形の結晶が得られることがわかる。最後にジベンジルエーテルの場合であるが, 第14図に示したように中心部から放射状に生長した多くの細い帯状晶が認められる。これら各の結晶の晶系その他については今後の検討が必要であるが, これらのいずれについてもX線小角散乱から長周期の決定が可能であった(後出第6表参照)。



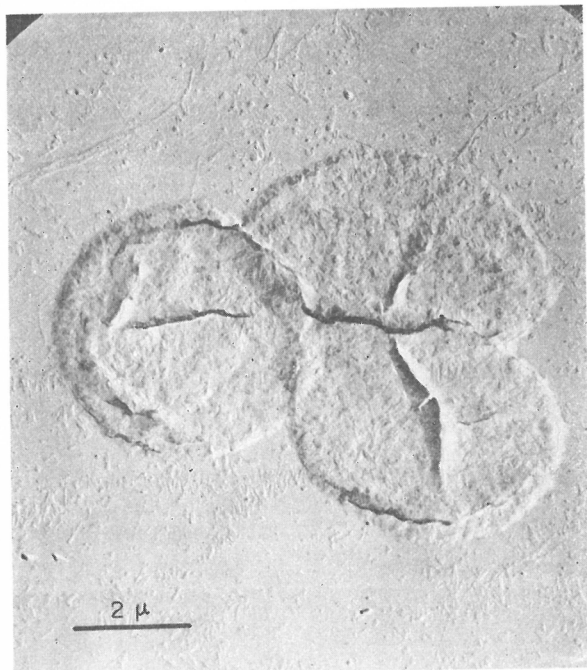
第13図 α -クロロナフタレン系から 108°C で結晶化したポリプロピレン単結晶の電子顕微鏡写真



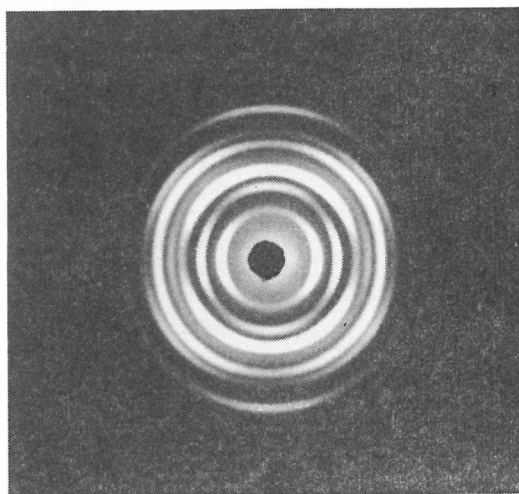
第14図 ジベンジルエーテル系から 85°C で結晶化したポリプロピレン単結晶の電子顕微鏡写真

c. ポリ-4-メチル-ペンテン-1

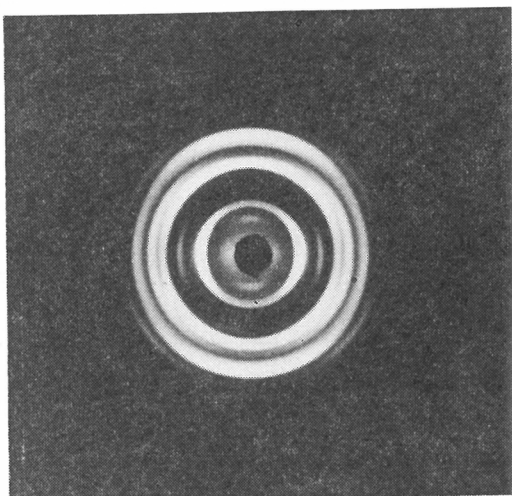
第2表に示した5種の溶媒から単結晶を調製した。デカリンから生成する結晶の代表的な形は第15図に示すように円盤状であり、これは横寸法が小さい多数のクリスタリットが積み重なってきたものと考えられる。このものの電子線回折図は第16図(a)に示すようにぼやけた点からなる輪状で、これは円盤状の結晶が鎖軸のまわりに任意に回転して存在する多数の層からなっていることを示すものである。第16図(b)はテトラリンからつくられた通常の正方形の単結晶の電子線回折図である。また角のとれた結晶のなかには周辺部や対角線にそって皺がみられるが、これは中空ピラミッドが押しつぶされてきたものと考えられる。デカリンは第2表に示したように P4MP1 に対し極めて良い溶媒であり、結晶生成時に折りたたみ面にあるフォールドはかなりゆるんだ状態にあり、そのようなフォールドを充填してゆくためには、角度のついたピラミッドが形成されやすいものといえる。またそのようなゆるんだフォールドのために折りたたみ



第15図 デカリン系から徐冷により結晶化したポリ-4-メチルペンテン-1単結晶の電子顕微鏡写真



(a)



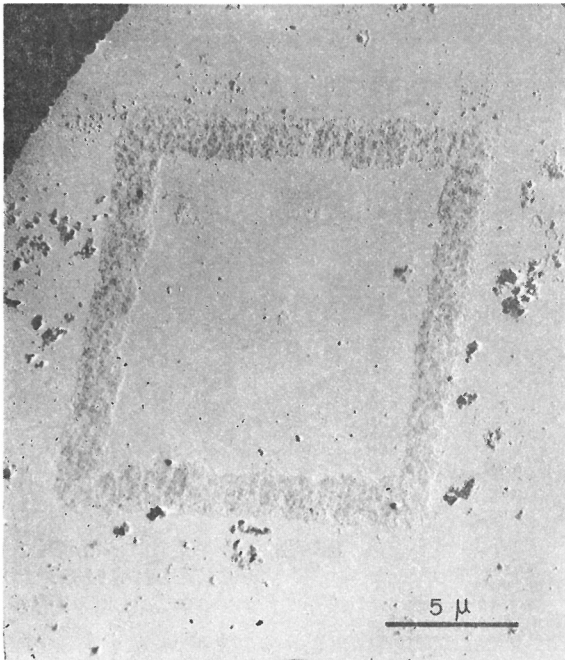
(b)

第16図 ポリ-4-メチルペンテン-1 単結晶のマット面に垂直な電子線回析図

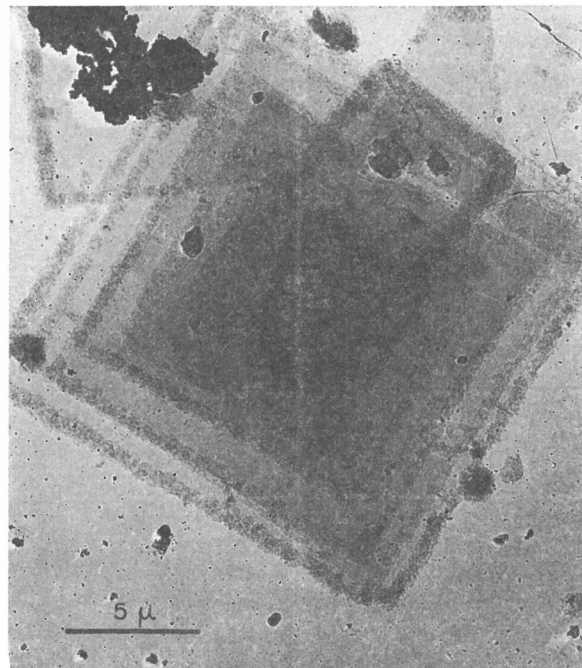
- a) デカリン系から45°Cで結晶化 (D-3)
- b) テトラリン系から103°Cで結晶化 (T-1)

面はより不規則であり、大きい明確な形の単結晶の生成が困難になったものと考えられる。デカリンの場合、結晶調製の最適温度は58~45°Cで、これは用いた溶媒の中で最低の温度である。

テトラリンから生成した単結晶の大抵は第17図に示したように菱形で2つの対角線が明確に観測され、単結晶は4つのセクターから成り立っている。また、第18図に示したような正方形の積みかさなった構造もいくつか観測された。p-キシレンについては Frankら³³⁾により詳細な結果が報告されているが、筆者らも同様の結果を得た (図は省略)。

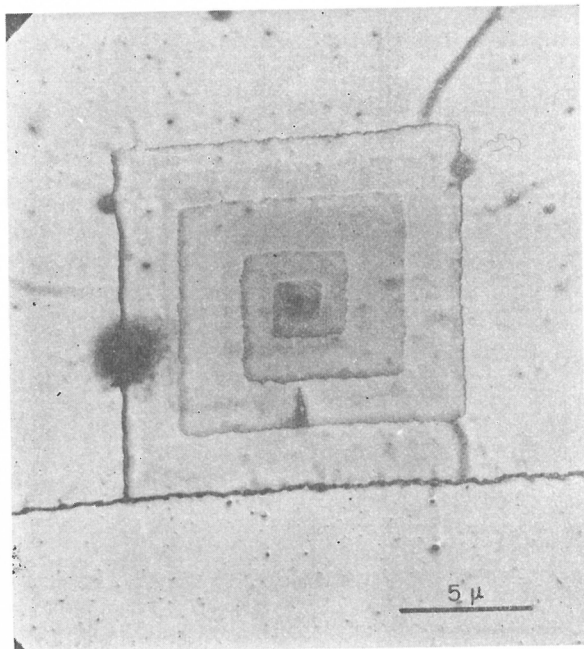


第17図 テトラリン系から徐冷により結晶化したポリ-4-メチルペンテン1単結晶の電子顕微鏡写真

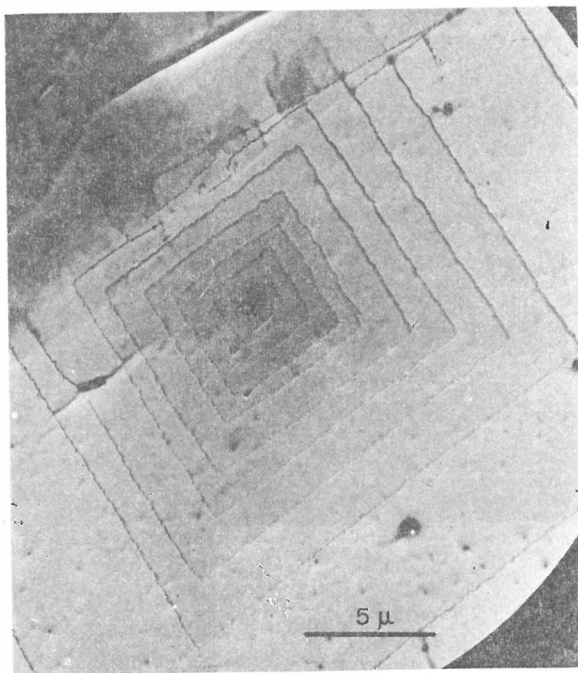


第18図 テトラリン系から徐冷により結晶化したポリ-4-メチルペンテン-1 単結晶の電子顕微鏡写真

n-ヘキサデカンでは V_1 が最も大きく、 x_1 は小さい溶媒で $(1-x_1)/V_1$ の値はデカリン、キンレン、テトラリンより小である。この溶媒からは極めて明確な正方形の単結晶がえられ、らせん転位 (第19図) や二重スパイラルテラス (第20図) などが最も代表的に観察された。この溶媒の場合はデカリン、キンレン、テトラリンの場合に見られた不完全な結晶は見出されなかった。このことは溶媒の性質が単結晶の形態に影響を与えることを示すものである。



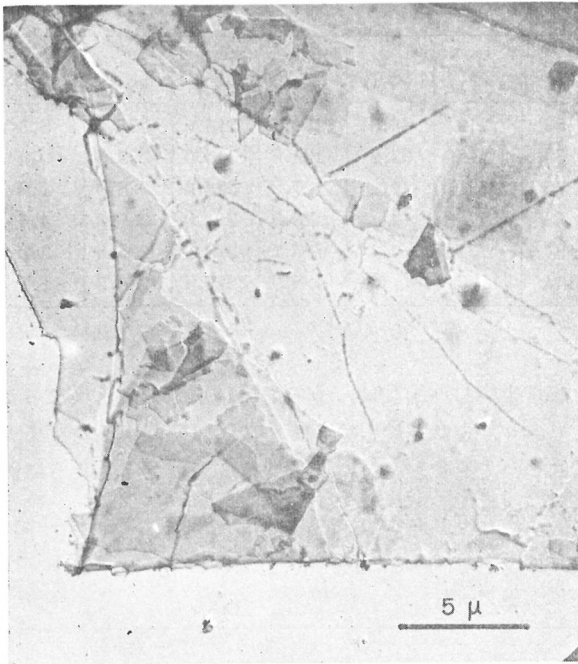
第19図 n-ヘキサデカン系から徐冷により結晶化したポリ-4-メチルペンテン-1単結晶の電子顕微鏡写真



第20図 n-ヘキサデカン系から徐冷により結晶化したポリ-4-メチルペンテン-1単結晶の電子顕微鏡写真

最後にジフェニルエーテルの場合であるが、この溶媒は x_1 が最も大きく、 $(1-x_1)/V_1$ は最も小さい溶媒である。この溶媒から得られた単結晶のほとんどすべては第21図に示すように極めて大きく、大抵は単層である。そのため結晶は壊れやすく、電子顕微鏡下に見えるものは図の如く壊れた状態にある。

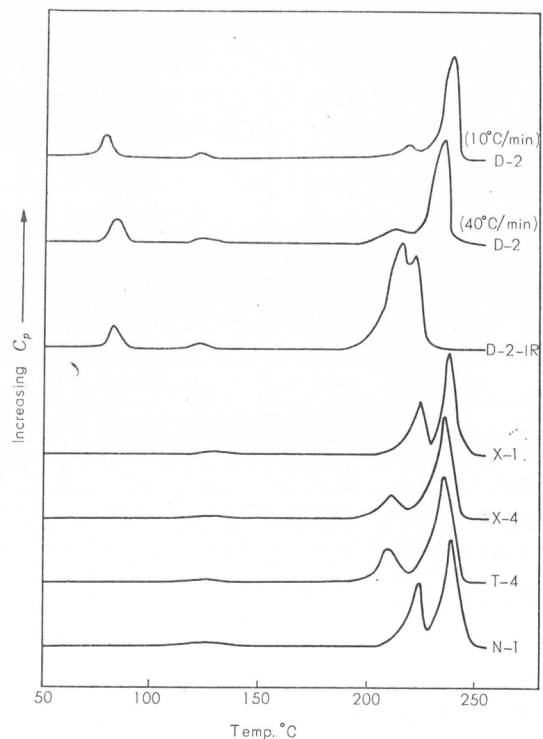
以上の電子顕微鏡による観察の結果いえることは、P4MP1 は第6図に示したように大きい側鎖を持ち、一見単結晶が得難いような高分子であるが、晶系が正方晶系であり単位胞への分



第21図 ジフェニルエーテル系から徐冷により結晶化したポリ-4-メチルペンテン-1単結晶の電子顕微鏡写真

子鎖の充填も単結晶生成のために都合のよいもので、そのために美しい明確な単結晶ができることが明かになった。しかし、溶媒の側から考察すると、デカリンのように良好溶媒から生成したものは構造的にさらに検討の要があり、次にこれについて述べる。

そこで各溶媒から生成した結晶の結晶構造を検討するため、X線広角回折、ならびに DSC³⁴⁾ による単結晶の融解挙動について述べる。第22図にはデカリン、キシレン、テトラリン、*n*-ヘキサデカンから得た単結晶のDSC図を示したが、デカリンでは、4つのピーク（左からピーク1, 2, 3, 4と名付ける）が存在するが、他のものではピーク1は存在しない。各ピーク温度は第4表に示した。



第22図 種々の溶媒から調整したポリ-4-メチルペンテン-1単結晶のDSC曲線。デカリン (D-2, D-2-IR γ 線照射), キシレン (X-1, X-4), テトラリン (T-4), *n*-ヘキサデカン (N-1)

第4表 各種溶媒から生成した P4MP1 単結晶の DSC (加熱速度 40°C/分) の結果

試料記号	溶 媒	T_c (°C)	l (Å)	ピーク 1 (°C)	ピーク 2 (°C)	ピーク 3 (°C)	ピーク 4 (°C)	h_4/h_3
D-2	デカリン	50	119	83.3	124.1	216.6	236.0	6.3
D-2-IR*	〃	50	119	82.9	122.6	215.0	222.5	0.9
X-1	キシレン	75	131	なし	127.2	224.0	238.0	1.9
X-4	〃	62	126	なし	126.0	211.0	236.0	4.4
T-4	テトラリン	94	131	なし	125.1	210.2	236.5	3.2
N-1	n-ヘキサデカン	144	146	なし	125.0	224.4	239.3	1.7

* IR は γ -線で照射, 架橋した試料

上表から結論できることはデカリンから生成した結晶は, 他の溶媒からのものと異なった結晶構造であるかも知れないということであり, これを検討するためX線広角回折図をデカリンからの結晶とテトラリンからの単結晶について比較したが, 結果は第5表に与えたように両者で相異なる。

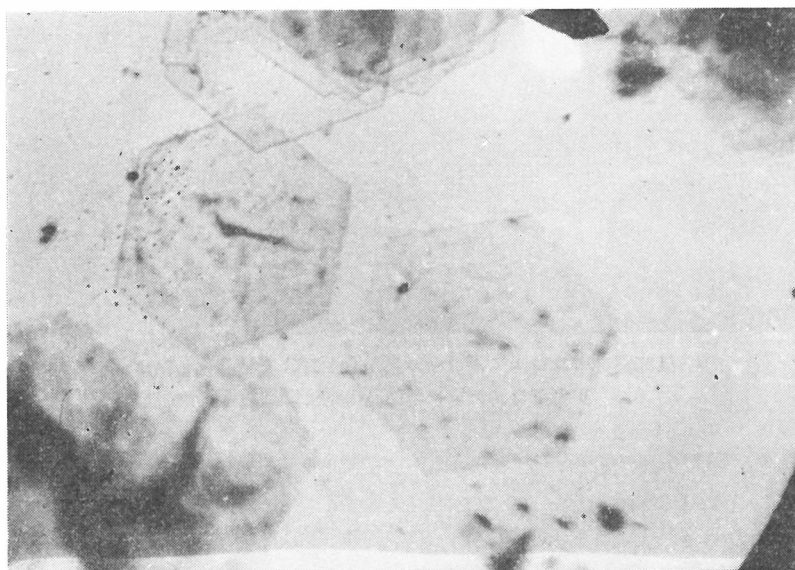
第5表 デカリン, 45°C (D-3), ならびにテトラリン, 103°C (T-1) で生成した単結晶のX線データ

Index	T-1			D-3	
	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	Intensity	d_{obs} (Å)	Intensity
001	13.80	13.6	v w	—	—
200	9.33	9.33	v s	9.68	s
201	7.72	7.69	v v w		v v w
220	6.59	6.62	w	6.80	m s
		6.10	v v w	6.56	v w
311	5.42	5.36	s	5.47	s
212	5.31				
321	4.84	4.83	s	4.81	w
331	4.18	4.17	m s	4.18	s
420	4.17				
417	3.78	3.89	w	3.88	w
440	3.29	3.30	v w	3.38	w

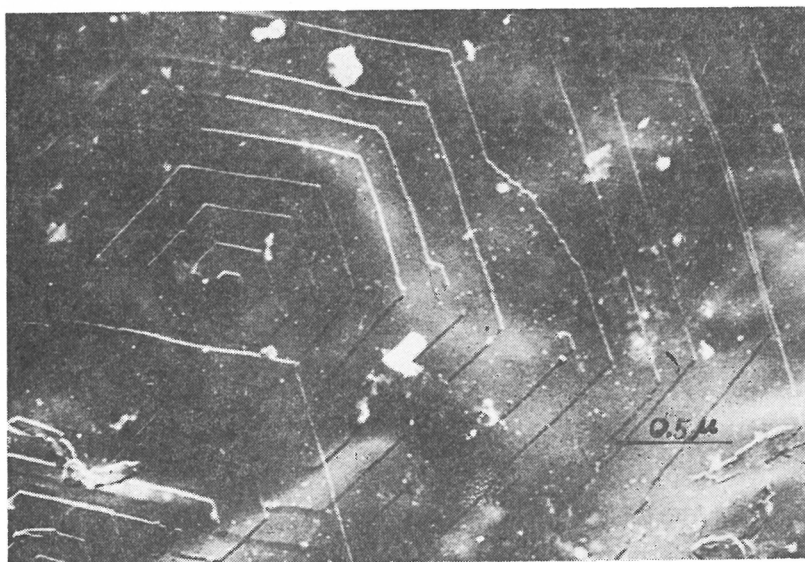
以上の実験事実より, DSC図におけるピーク 1 は低温で安定な結晶変態の転移に基づくものと考えられるが, この転移が高柳ら³⁵⁾の Mod. III→Mod. I の変化かどうかはわからない。Rånby ら³⁶⁾は P4MP1 の (200) および (420) の面間隔が 120~130°C で急激に膨張することをX線でみとめており, ピーク 2 はこの温度に相当するが DSC の山はほんのわずかで, これが高柳ら³⁵⁾の Mod. II→Mod. I に相当するか否かについては明言できない。次にピーク 3 ならびに 4 であるが, ピーク温度はピーク 3 の場合は T_c と共に上昇するが, ピーク 4 のそれはほとんど上昇しない。またピークの高さの比, h_4/h_3 は T_c の増加と共に低下する。また, 放射線で架橋するとピーク 3, 4 共にピーク温度は低下し, ピーク 4 の高さは照射により等しく減少する。これらの結果より, ピーク 3 は結晶 (Mod. I と名付ける) の融解に対応するもので, ピーク 4 はその融解に伴っておこる分子鎖のすべり拡散で厚化して生成する再結晶化物の融解に基づくものと説明できよう。

d. ポリオキシメチレン

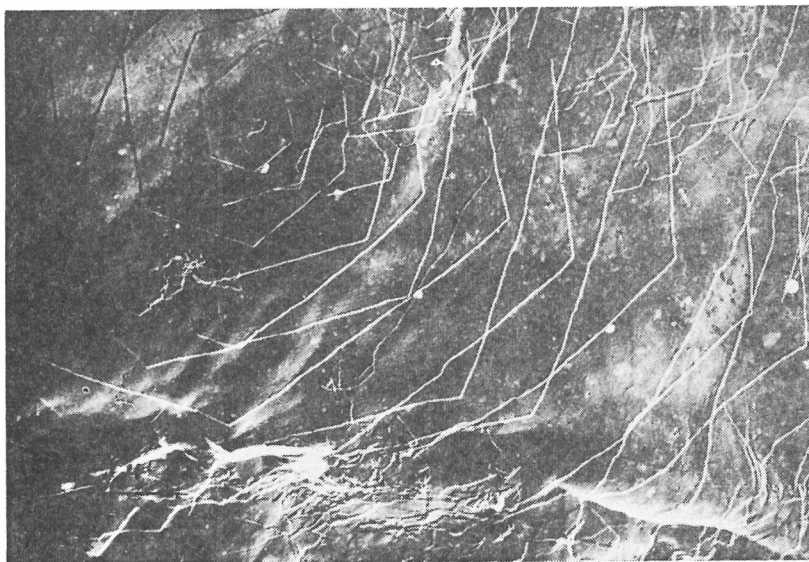
POM の結晶系は六方晶系であり、分子鎖の単位胞への充填は極めて稠密でこの高分子の単結晶の調製は容易であろうことが想像できる。m-クレゾール 90℃；フルフリルアルコール 111℃；ベンジルアルコール 122℃；アセトフェノン 131℃ で溶液から等温結晶化により生成した電子顕微鏡写真（第23図以外はレプリカ写真）を第23, 24, 25, ならびに26図に示したが、それらはいずれも結晶系から期待されるように六角形の明確な単結晶であった。



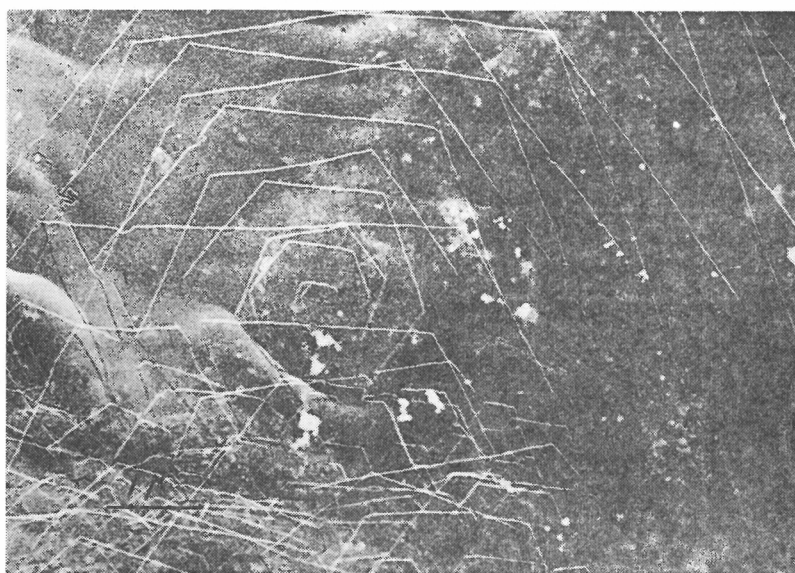
第23図 m-クレゾール系から90℃で結晶化したポリオキシメチレン単結晶の電子顕微鏡写真



第24図 フルフリルアルコール系から 111℃ で結晶化したポリオキシメチレン単結晶の電子顕微鏡写真



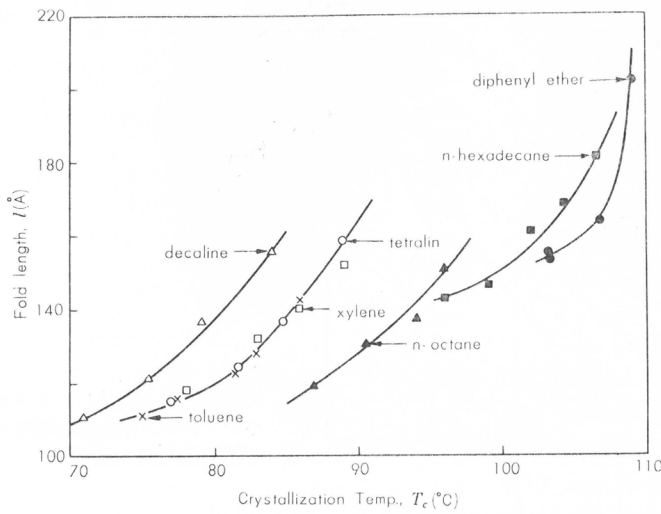
第25図 ベンジルアルコール系から122℃で結晶化したポリオキシメチレン単結晶の電子顕微鏡写真



第26図 アセトフェノン系から131℃で結晶化したポリオキシメチレン単結晶の電子顕微鏡写真

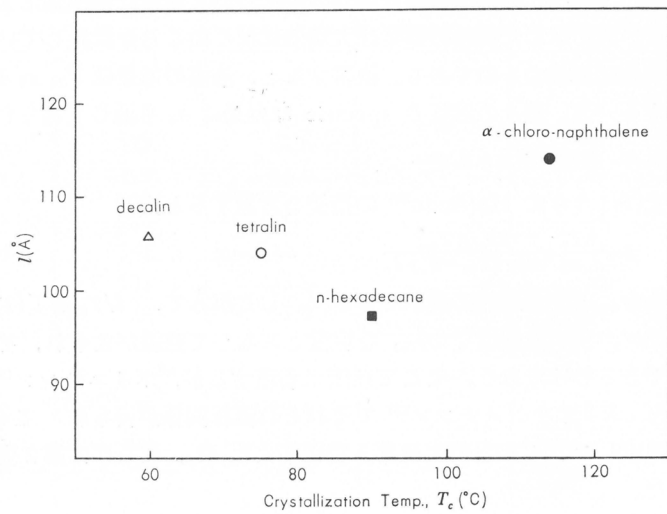
3.4 単結晶の層厚と結晶化温度、溶媒の性質の関係

単結晶沈積膜のX線小角散乱から求められる long spacing を単結晶の平均層厚 l とみなすと、 l と結晶化温度 T_c の関係は前述したように式(3)で与えられるであろう。第27～30図にはそれぞれポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリオキシメチレンに関する実験結果を示した。最近 Hoffman ら³⁷⁾ は表面自由エネルギーが T_c の高い程大きいことを指摘しているが、この効果を考慮しても、溶媒の specific な効果が σ_e に反映しないとす



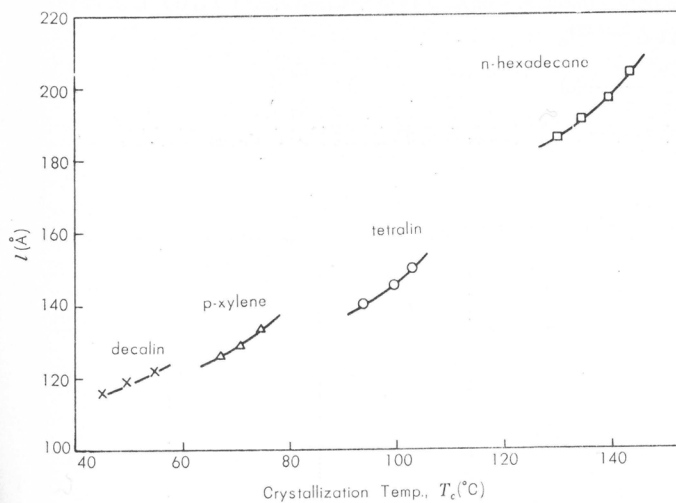
第27図

各種溶媒から調整したポリエチレン単結晶の層厚 l と結晶化温度の関係



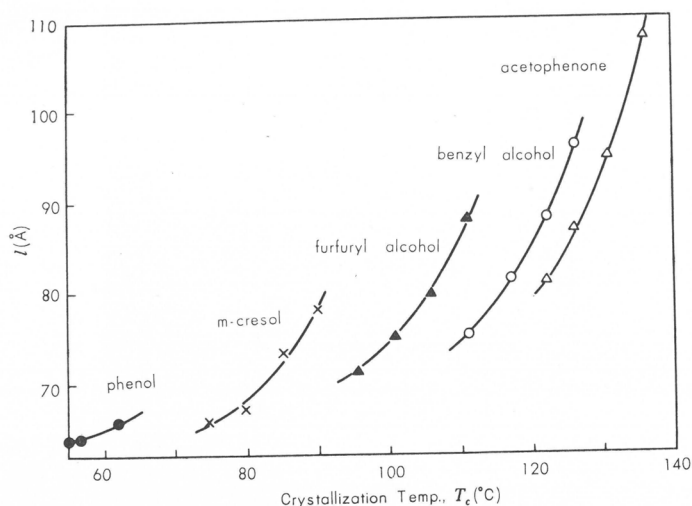
第28図

各種溶媒から調整した isot-ポリプロピレン単結晶の層厚 l と結晶化温度の関係



第29図

各種溶媒から調整した isot-ポリ-4-メチルペンテン-1単結晶の層厚 l と結晶化温度の関係



第30図

各種溶媒から調整したポリオキシメチレン単結晶の層厚 l と結晶化温度の関係

ると、 l と T_c の関係曲線は各高分子について溶媒に無関係に1つの曲線で表わされるべきである。図に示した実験の結果は大局的にはこのことを満足しているともいえるが、個々の曲線は明かに別個のものである。換言すると、溶媒の効果は V_1, x_1 を通じて T_m 、さらに T_c^* に反映する一方、個々の溶媒の specific な効果は σ_e を通じてあらわされるということになる。

3.5 表面自由エネルギー

式(3)はさらに Hoffman²²⁾ の指摘を考慮すると式(5)

$$l = \frac{kT_c}{d_0\sigma_s} + \frac{2\sigma_{e(k)}T_m^2}{\Delta h_f(T_m - T_c)T_c} \quad \dots\dots\dots(5)$$

により、より合理的に表示できる¹⁴⁾。したがって、 l/T_c を $[(T_m - T_c)T_c^2]^{-1}$ に対しプロットすると、狭い温度域で $\sigma_{e(k)}$ を恒数とみなして直線がえられ、その直線の傾斜から $\sigma_{e(k)}$ が評価できるわけである。ここでは図は省略するが、ポリエチレン¹²⁾、ポリ-4-メチルペンテン-1¹⁴⁾、ポリオキシメチレン¹⁵⁾ でそれぞれ直線関係が得られ、この傾斜から求めた $\sigma_{e(k)}$ は第6表に示した。この計算には第1表に与えた Δh_f 、ならびに第2表に示した T_m の数値が用いられた。

一方、熱力学理論に従うと、緩慢な加熱速度で測定される単結晶の融点 $T_m(l)$ と表面自由エネルギーの関係は式(6)で与えられる^{9,27,28)}。

$$T_m(l) = T_m \left(1 - \frac{2\sigma_{e(eq)}}{\Delta h_f \cdot l} \right) \quad \dots\dots\dots(6)$$

この式からえられる表面自由エネルギーは式(5)によるそれと区別して $\sigma_{e(eq)}$ で示し、第6表に示した。

第6表 希薄溶液から生成した単結晶の表面自由エネルギー $\sigma_{e(k)}$ および $\sigma_{e(eq)}$

溶 媒	T_c (°C)	l (Å)	$T_m(l)$ (°C)	$\sigma_{e(k)}$ (ergs/cm ²)	$\sigma_{e(eq)}$ (ergs/cm ²)
(a) ポリエチレン ^{12,38)}					
n-オクタン	96.0	151	103.5	93	87
	94.0	138	102.3		86
	90.5	130	101.2		86
	87.0	119	100.0		85

n-ヘキサデカン	106.5	181	113.7		74
	104.3	169	112.9		74
	102.0	161	112.4	69	74
	99.0	147	111.6		72
	95.9	143	111.5		70
デカリン	83.9	156	91.3		103
	79.2	136	88.7	121	103
	75.4	121	86.7		101
	71.1	111	84.7		101
テトラリン	89.8	158	96.9		93
	84.8	137	94.9	97	91
	81.8	124	93.4		89
	76.9	115	92.1		89
トルエン	86.0	142	93.8		87
	83.0	129	92.0		87
	81.5	123	91.6	93	85
	77.3	116	90.2		86
	75.1	111	89.4		86
キシレン	89.1	152	96.3		84
	86.0	140	94.8	82	83
	83.0	132	94.5		82
	78.1	118	92.0		84
ジフェニルエーテル	109.1	202	117.4		34
	106.8	164	116.3	60	34
	103.3	154	116.0		34
	103.0	155	115.9		34

(b) isot-ポリプロピレン¹³⁾

デカリン	60.0	106	102.6		66
テトラリン	75.1	104	117.0		44
n-ヘキサデカン	90.0	97	135.2		37
α -クロロナフタレン	108.0	114	136.1		31

(c) isot-ポリ-4-メチルペンテン-1¹⁴⁾

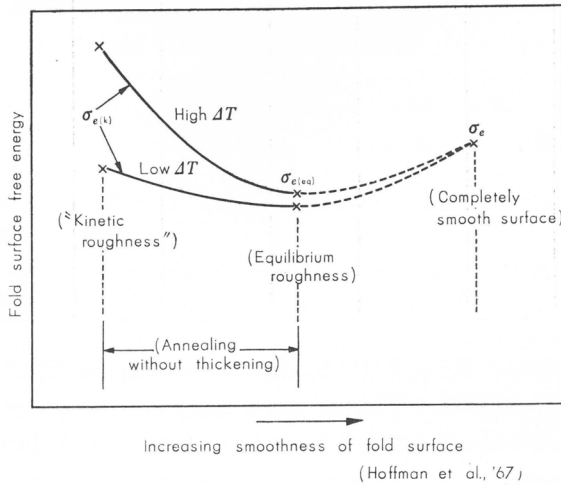
デカリン	55.0	122	—		—
	50.0	119	103.4	55	35
	45.0	116	102.6		36
p-キシレン	75.0	133	113.6		28
	71.0	129	113.0	34	28
	67.0	126	—		—
テトラリン	103.0	150	135.4		22
	100.0	145	136.7	27	19
	94.0	140	—		—
n-ヘキサデカン	144.0	202	177.8		18
	140.0	196	—	23	—
	135.0	190	—		—
	130.0	185	177.2		17

(d) ポリオキシメチレン ¹⁵⁾					
フェノール	62.2	66	—		67
	55.2	63			—
m-クレゾール	90.0	78	—	75	57
	85.0	73			54
	80.0	67			56
	74.5	66			—
フルフリルアルコール	111.0	89		66	54
	106.0	80			48
	101.0	75			47
	95.5	71			44
ベンジルアルコール	126.0	96		56	52
	122.0	88			44
	117.0	81			41
	111.0	75			39
アセトフェノン	136.0	108		51	59
	131.0	95			51
	126.0	87			49
	122.0	81			46

ポリプロピレンについては結晶調製の困難性から $\sigma_{e(k)}$ は求められていないが、速度論に基づく式(5)から求められる表面自由エネルギー $\sigma_{e(k)}$ は、単結晶の溶媒中での融点 $T_m(l)$ の測定から式(6)によって求められる $\sigma_{e(eq)}$ の値より常に大きいかほぼ等しいことが第6表より指摘される。また、 $\sigma_{e(k)}$ 、 $\sigma_{e(eq)}$ いずれも過冷却度の大きい溶媒の系の方が大である傾向がみられる。Lauritzen と Passaglia³⁷⁾ は結晶過程における折りたたみ周期の揺動に基づくフォルド面の surface roughness を含む理論を提出し、速度論的に形成されたフォルド面の roughness は過冷却度が大きい程大きく、従ってこの面の表面自由エネルギー $\sigma_{e(k)}$ も大きいことを指摘しているが、このことは筆者らの実験結果と矛盾しない。一方、 $T_m(l)$ の測定には緩慢な加温速度が用いられるのであるからラメラ内部の鎖の移動が許され、フォルド面の表面状態が原のものより、より滑かになることが考えられ、それに従って表面自由エネルギーが $\sigma_{e(k)}$ から $\sigma_{e(eq)}$ に変化すると期待される。 $\sigma_{e(k)}$ から $\sigma_{e(eq)}$ への表面状態の変化は単結晶の平均層厚 l を変化することなく起りうる。 $T_m(l)$ の測定は熱力学的平衡の条件で行なわれるわけで添字 eq を σ_e につけた。最近、Hoffman ら³⁹⁾ はフォルド面の表面自由エネルギーとフォルド面の平滑さの間に第31図の関係を報告し、近似的に

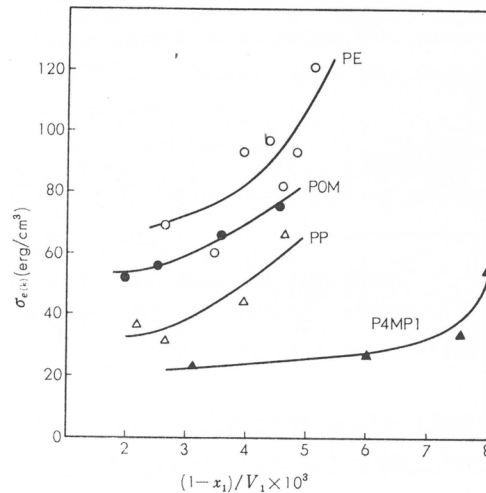
$$\sigma_{e(k)} = \sigma_{e(eq)} [1 + y(T_m - T_c)] \quad \dots\dots\dots(7)$$

の関係を示唆している。ポリエチレンに対し、Hoffman ら³⁹⁾ は $\sigma_{e(eq)} = 67.5 \text{ ergs/cm}^2$, $y = 0.0135 \text{ deg}^{-1}$ を報告しているが、筆者らの数値はジフェニルエーテルの $\sigma_{e(eq)} = 34 \text{ ergs/cm}^2$ を除き、いずれもこの数値より大きい。Hoffman の $\sigma_{e(eq)}$ の数値と筆者らのそれとの差は溶媒の、ラメラ表面状態に与える効果として説明できよう。P4MP1 の $\sigma_{e(eq)}$ は溶媒の種類によって幾分異なった数値であるが、これは側鎖が大きくてラメラ内部での鎖の移動が一定の $\sigma_{e(eq)}$ を与える程度まで起こっていないことを示すものであろう。一方、ポリオキシメチレンの場合は、単結晶は電子顕微鏡写真でも明かなように極めて明確で、 $\sigma_{e(k)}$ と $\sigma_{e(eq)}$ の差も大でなく、かつ、 $\sigma_{e(eq)}$ はいずれの溶媒の場合もほぼ同様の値になっている。とにかく、第6表から強調



第31図 表面自由エネルギーとフォルド面の平滑性の関係³⁹⁾

されるべきことは、稀薄溶液から生成した原の単結晶の表面状態は $\sigma_{e(k)}$ によって表示され、溶媒効果は表面の粗滑性という形で反映しているということである。溶媒効果を x_1, V_1 を通じ、 $(1-x_1)/V_1$ をパラメーターとして表示し、 $\sigma_{e(k)}$ をこのパラメーターに対してプロットすると、第32図に示すように、 $\sigma_{e(k)}$ は $(1-x_1)/V_1$ の増加と共に大きくなっている。



第32図 表面自由エネルギー σ_e と溶媒の性質の関係

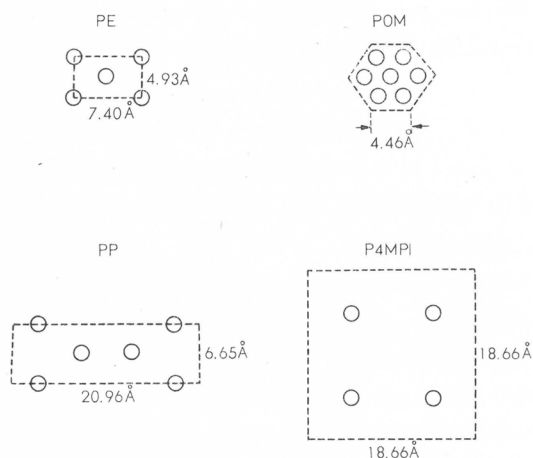
第6表の $\sigma_{e(k)}$ の値は ergs/cm^2 単位で与えられているが、近似的に式(3)を用い、1本の分子鎖あたりの断面積 A_0 を考慮し(第1表)1モルのフォルドをつくるに要する仕事 q ($\text{kcal}/\text{mole fold}$) を求めてみると第7表の如くなる。

第7表 折りたたみ面でフォルドをつくるに要する仕事 q

溶 媒	ポリエチレン		ポリプロピレン		ポリ-4-メチル -ペンテン-1		ポリオキシメチレン	
	$\sigma_{e(k)}$ (erg/cm^2)	q (kcal/mole)	$\sigma_{e(k)}$ (erg/cm^2)	q (kcal/mole)	$\sigma_{e(k)}$ (erg/cm^2)	q (kcal/mole)	$\sigma_{e(k)}$ (erg/cm^2)	q (kcal/mole)
デカリン	121	6.37	66	6.62	55	13.77	13.77	
テトラリン	97	5.11	44	4.41	27	6.76	6.76	

n-オクタン	93	4.90						
トルエン	93	4.90						
p-キシレン	82	4.31			34	8.52		
n-ヘキサデカン	69	3.63	37	3.71	23	5.76		
ジフェニルエーテル	60	3.16						
α -クロロナフタレン			31	3.11				
m-クレゾール							75	1.59
フルフリルアルコール							66	1.40
ベンジルアルコール							56	1.19
アセトフェノン							51	1.08

ポリエチレンの分子鎖の結晶構造は平面ジグザグ、すなわちT型であり、1個の規則性フォールドは5個のゴーシュボンドで形成できるといわれる⁴⁰⁾が、ゴーシュとトランスコンホメーションのエネルギー差を500cal/moleとすれば、第7表のポリエチレンに対する q の最小の値 $q=3.16\text{kcal}$ はほぼ合理的に説明できる。また、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリオキシメチレンの分子鎖の結晶構造はそれぞれ、TG型、7/2らせん型、G型である(第1表、第6図)ことが知られ、また単位胞中での鎖の充填は第33図のごとくである。図で明かな



第33図 各ポリマーの単位胞と単位胞中での鎖の充填

ように鎖間の距離はPOMの場合最小で、P4MP1の場合最大である。したがって1個のフォールドの中に含まれるボンドの最小の数はP4MP1の方がPOMより多いことが期待される。フォールド中での各ボンドは結晶中における最も安定なコンホメーションから偏位しているわけで、この偏位に基づくエネルギーとフォールドの中に含まれるボンド数がわかれば、 q は各高分子について評価できることになる。これに関する定量的な取り扱いはお今後の問題であるが、第7表に示されたように、 q の最小の数値はポリプロピレンで3.11kcal、ポリ-4-メチルペンテン-1で5.76kcal、ポリオキシメチレンで1.08kcalで、これらは単結晶中での鎖充填を考慮した場合、定性的に合理的な数値といえよう。ポリオキシメチレンの単結晶が極めて平滑な規則正しいフォールド面をもつであろうことは $\sigma_{e(k)}$ と $\sigma_{e(q)}$ が大差なく、また q が小さいことから指摘できるであろうし、またP4MP1のフォールドには最少10個程度のボンドが含まれることも q の値から推定できるのである。

本研究は当研究室の浜田文将、林誠一、西城彰、山本昭之、鷹敏雄、伊永孝の諸君の協力によって行なわれたものである。

終りにのぞみ種々御援助をいただいた恩師桜田一郎先生、また電子顕微鏡実験で御協力された京都工芸繊維大学内海暢生教授に深謝いたします。

文 献

- 1) たとえば, P. H. Geil, "Polymer Single Crystals", Interscience Pub., New York, 1963, p. 376.
- 2) A. Nakajima, F. Hamada, S. Hayashi, *J. Polymer Sci.*, Part C, No. 15, 285 (1966).
- 3) A. Nakajima, A. Saijyo, *J. Polymer Sci.*, A-2, **6**, 735 (1968).
- 4) A. Nakajima, H. Fujiwara, F. Hamada, *J. Polymer Sci.*, A-2, **4**, 507 (1966).
- 5) A. Nakajima, H. Fujiwara, *J. Polymer Sci.*, A-2, **6**, 723 (1968).
- 6) R. B. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 10 (1945).
- 7) たとえば, L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill, 1964, pp. 40, 50.
- 8) A. Nakajima, F. Hamada, *Koll-Z. u. Z. Polymere*, **205**, 55 (1965).
- 9) J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman, *J. Res. N. B. S.*, **64A**, 73 (1960).
- 10) J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen, *J. Res. N. B. S.*, **65A**, 297 (1961).
- 11) J. D. Hoffman, *SEP. Trans.*, **4**, 315 (1964).
- 12) A. Nakajima, F. Hamada, S. Hayashi, T. Sumida, *Koll-Z. u. Z. Polymere*, **222**, 10 (1968).
- 13) 中島章夫, 山本昭之, 林誠一, 第17回高分子学会年次大会, 1968.5.24 (東京)
- 14) A. Nakajima, S. Hayashi, T. Taka, N. Utsumi, *Koll-Z. u. Z. Polymere*, in press.
- 15) A. Nakajima, S. Hayashi, T. Korenaga, *Koll-Z. u. Z. Polymere*, to be submitted.
- 16) A. Nakajima, S. Hayashi, *Koll-Z. u. Z. Polymere*, in press.
- 17) J. D. Hoffman, J. J. Weeks, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4301 (1965).
- 18) A. Peterlin, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1934 (1960).
- 19) E. W. Fischer, *Z. Naturforsch.*, **14a**, 584 (1959).
- 20) A. Peterlin, E. W. Fischer, *Z. Physik*, **159**, 272 (1960).
- 21) A. Peterlin, E. W. Fischer, Chr. Reinhold, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1403 (1962).
- 22) J. D. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1192 (1958).
- 23) N. Hirai, Y. Yamashita, T. Mitsuhata, Y. Tamura, *Rep. Res. Lab. Surface Science, Okayama University*, **2**, No. 3, 91 (1963).
- 24) A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **2B**, 279 (1963); *Polymer* **6**, 25 (1965).
- 25) Ref. 1) p. 86-87.
- 26) Ref. 1) p. 91.
- 27) J. B. Jackson, P. J. Flory, R. Chiang, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1906 (1963).
- 28) B. Wunderlich, *Polymer* **5**, 611 (1964).
- 29) 中島章夫, 浜田文将, 林誠一, 角田卓二, 化繊講演集, **23**, 11 (1966).
- 30) G. Natta, P. Corradini, *Nuovo cimento, Suppl. to Vol.* **15**, **1**, 40 (1960).
- 31) J. A. Sauer, D. R. Morrow, G. C. Richardson, *J. Appl. physics*, **36**, 190 (1965); J. A. Sauer, D. R. Morrow, *J. polym. Sci.*, B-3, 463 (1965);
- 32) 小島, 15回高分子討論会, 大阪, p. 61 (1966), *J. P. S. B.*, (1967).
- 33) F. C. Frank, A. Keller, *AO'Connor, Phil. Mag.* **4**, 200 (1959).
- 34) A. Nakajima, S. Hayashi, T. Taka, *Koll-Z. u. Z. Polymere*, in press.
- 35) Y. Tanda, N. Kawasaki, K. Imada, M. Takayanagi, *Report Progress Polymer Physics Japan*, **9**, 165 (1966).

- 36) B. G. Rånby, K. S. Chan, *J. Polymer Sci.*, **58**, 545 (1962).
J. H. Griffith, B. G. Rånby, *J. Polymer Sci.*, **44**, 369 (1960).
- 37) J. I. Lauritzen, E. Passaglia, *J. Res. N. B. S.*, **71A**, (1967).
- 38) A. Nakajima, S. Hayashi, T. Korenaga, T. Sumida, *Koll-Z. u. Z. Polymere*, in pres.
- 39) J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen, Jr., E. Passaglia, G. S. Ross, L. J. Frolen, J. J. Weeks, *J. Res. N.B.S.*
- 40) F. C. Frank, M. Tosi, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A263**, 323 (1961).

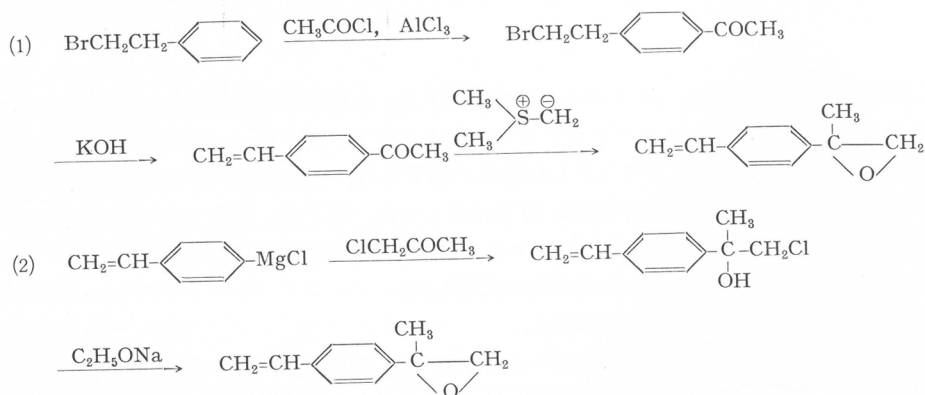
21g をジメチルスルホキシド 150ml にとかした。窒素ガスを通じながら、これにカリウム *t*-ブチラート 22g をジメチルスルホキシド 120ml にとかした溶液を滴下した。このさいわずかに発熱したので、冷却して反応混合物の温度を 20~27°C にたもった。2 時間ののち、多量の水に加えてエーテル抽出、蒸留した。bp_{4.5} 78~80°C。収量 7.0g。収率 52%。

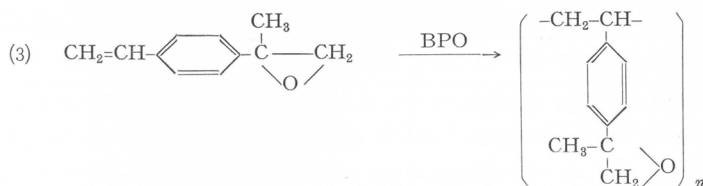
(2) の反応を説明すると、*p*-クロルスチレン 20g を用いて調整した *p*-ビニルフェニルマグネクロリドのテトラヒドロフラン溶液に、クロルアセトアルデヒド 12g を適当量のテトラヒドロフランにとかした溶液を滴下した。このさい、反応混合物の温度を 5°C 以下にたもった。滴下後、約 5% 硫酸で加水分解し、エーテル抽出した。エーテル溶液を約 100ml に濃縮した。こうしてえられたエーテル溶液はクロルヒドリン化合物を含むものであるが、とり出さず、そのままつぎの反応に用いた。一方、金属ナトリウム 10g を約 200ml のエチルアルコールに溶解させ、これを -5~0°C に冷却しておいて、前記のクロルヒドリン化合物のエーテル溶液を滴下した。滴下後、1.5 時間かきまぜ反応させたのち、多量の水に加えてエーテル抽出、蒸留した。bp_{4.5} 80~82°C。収量 2.7g。収率 13%。(1) でえられたものと IR スペクトルが一致。

(3) の反応を説明すると、窒素ガスで厳密に置換した封管中に、精製した *p*-ビニルスチレンオキシド 0.89g および BPO 5mg を封じ込み、70±1°C で 3 時間重合させた。これを約 50ml のベンゼンにとかし、多量の石油エーテルにかきまぜながら加えるとポリマーが粉末としてえられた。ベンゼン-石油エーテルで再沈殿精製した。収量 0.34g。重合率 38%。[η]=0.30 dl·g⁻¹ (ベンゼン, 30°C)。mp>300°C。ポリマーの溶剤としてはベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサノン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド、非溶剤としてはエーテル、石油エーテル、エチルアルコール、*n*-ヘプタン。

p-ビニルスチレンオキシド 0.87g、スチレン 2.64g および BPO 17mg を 70±1°C で 8.5 時間塊状共重合させた。えられたコポリマーの収量 0.97g。[η]=0.81 dl·g⁻¹ (ベンゼン, 30°C)。塩酸-ピリジン法²⁾により測定したエポキシ基の酸素 3.8%。スチレンユニット 5 コに対し、*p*-ビニルスチレンオキシドユニット 2 コの割合で共重合している。mp>300°C。また、*p*-ビニルスチレンオキシド 0.97g、酢酸ビニル 2.95g および BPO 20mg を 70±1°C で 10 時間塊状共重合させた。えられたコポリマーの収量 0.25g。[η]=0.10 dl·g⁻¹ (ベンゼン, 30°C)。mp 147~186°C。

2. 2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドの合成と重合





(1)の反応を説明すると、Baddeley ら³⁾の方法を参考にして、*p*-(2-ブロムエチル)アセトフェノン合成し、これをアルカリで脱臭化水素して *p*-ビニルアセトフェノンをえた。すなわち、2-フェニルエチルブロミド 75g, 塩化エチレン 150ml の混合物中へ、塩化アセチル 65g, 塩化アルミニウム 63g, 塩化エチレン 120ml の混合物を室温で加え反応させた。反応混合物を多量の水に加え、エーテル抽出し、減圧でエーテルを留去したのち、蒸留した。bp_{4.5} 133~134°C。収量 45g。収率 49%。これを水酸化カリウム 15g をメチルアルコール 300ml にとかした溶液に加え、一昼夜放置したのち、析出した臭化カリウムをろ別し、さらにロ液に水酸化カリウム 15g を加え、よくかきまぜて放置したのち、水に加えエーテル抽出、減圧でエーテルを留去したのち、蒸留した。bp₅ 86~90°C。収量 25g。収率 76%。

こうしてえられた *p*-ビニルアセトフェノン 15g およびヨウ化トリメチルスルホニウム 28g を、ジメチルスルホキシド 150ml にとかし、カリウム *t*-ブチラート 28g をジメチルスルホキシド 120ml にとかした溶液を滴下し、1. の(1)と同様反応させ、2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドをえた。bp_{4.5} 86~89°C。収量 9g。収率 55%。

(2)の反応を説明すると、*p*-クロルスチレン 20g, 金属マグネシウム 3.8g, クロルアセトン 13.5g, 溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、1. の(2)と同様反応させ、クロルヒドリン化合物とし、ついで金属ナトリウム 8g をエチルアルコール 200ml にとかした溶液で処理して 2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドとした。bp_{3.5} 83~86°C。収量 2.5g。収率 11%。

(1)でえられたものと IR スペクトルが一致。

(3)の反応を説明すると、窒素ガスで厳密に置換した封管中に、2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシド 1.33g および BPO 7mg を封じ込み、70±1°C で70分間重合させた。このとき封管の内容物はわずかに流れる程度であった。これを約 30ml のベンゼンにとかし、多量の石油エーテルにかきまでながら加えるとポリマーが粉末としてえられた。ベンゼン-石油エーテルで再沈殿精製した。重合率 33%。[η] = 0.70 dl·g⁻¹ (ベンゼン, 30°C)。

mp 347°C。溶剤、非溶剤はポリ-*p*-ビニルスチレンオキシドにほぼ同じ。

2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシド 0.60g, スチレン 2.23g および BPO 14mg を 70±1°C で2.5時間塊状共重合させた。こうしてえられたコポリマーの収量 [η] = 0.57 dl·g⁻¹ (ベンゼン, 30°C)。mp > 250°C。

つぎに、2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドの硬化および接着性について検討した。すなわち、エチレンジアミンあるいはアジピン酸を硬化剤として使用した場合、さらに硬化剤を使用せずにビニルエポキシモノマーだけの場合について実験した。なお使用した硬化剤の量は、エポキシ基に対してほぼ当量である。2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシド 0.4g とエチレンジアミン 0.08g を十分混合し、封管中で 180°C に3時間加熱すると、淡黄色の透明な硬化樹脂がえられた。もちろん、有機溶剤には不溶である。この樹脂を酸およびアルカリに浸漬した時の結果を第1表に示す。

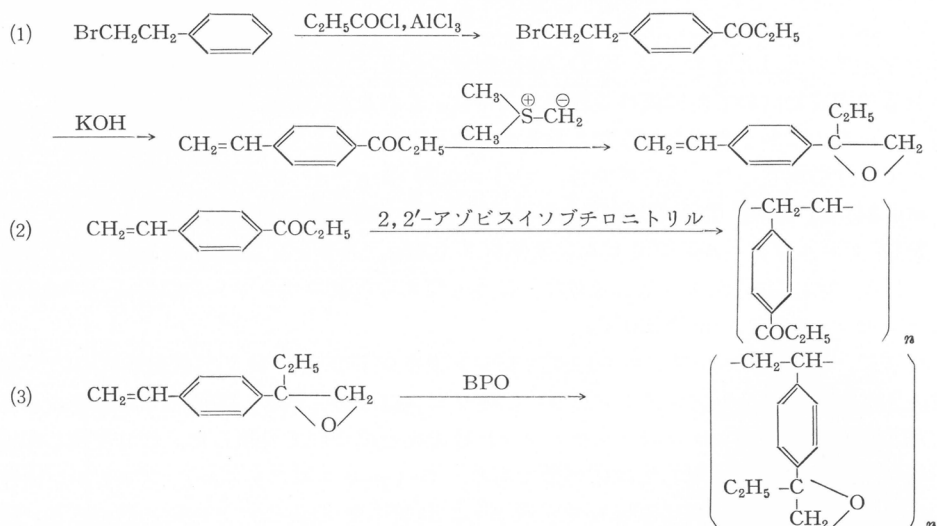
また、2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシド 0.4g とアジピン酸 0.2g を、乳鉢で十分混合し、封管中で 180°C に3時間加熱すると、黄橙色の透明な硬化樹脂がえられた。この樹脂を酸およびアルカリに浸漬したときの結果も、エチレンジアミンを使用した場合と同様で

第 1 表

酸またはアルカリ	浸 漬 温 度	浸 漬 時 間	結 果
30%カセイソーダ	室 温	30 日	安 定
30%カセイソーダ	100°C	4 日	安 定
50% 硫 酸	室 温	30 日	安 定
50% 硫 酸	100°C	4 日	安 定
濃 硫 酸	室 温		おかされる

あったが、ただ、100°Cの50%硫酸中では赤色に少し呈色した。さらに、2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドのみを封管中で 100°C に 3 時間加熱すると、無色の透明な硬化樹脂がえられた。このものの浸漬結果もエチレンジアミンを使用した場合と同様であった。つぎに接着について調べた。硬化の場合と同じく、エチレンジアミンあるいはアジピン酸を硬化剤として使用した場合、さらに硬化剤を使用しない場合の三種の場合について調べた。2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシドと硬化剤の割合は、硬化の場合と全く同様であり、接着時の硬化反応はいずれも 180°C、2～3 時間である。その結果、ガラス片—ガラス片の接着においては、いずれも市販のエポキシ樹脂接着剤と同じ程度の接着強度を示す。とくに硬化剤を全然使用しなくても硬化剤を使用したものと較べて、何ら遜色のない接着能力を示すことが認められた。なお、接着後、沸とう水に 4～5 時間浸漬すると硬化剤を使用していない場合を除いては、いずれも接着強度に著しい減退がみられる。また、アルミ片—アルミ片の接着においても、市販のエポキシ樹脂接着剤と同じ程度の接着強度を示し、耐溶剤性も優秀であることがわかった。なおこの場合、沸とう水に 4～5 時間浸漬したとき、いずれの場合についても接着強度の減退は認められなかった。

3. 1,2-エポキシ-2-(*p*-ビニルフェニル)ブタンの合成と重合



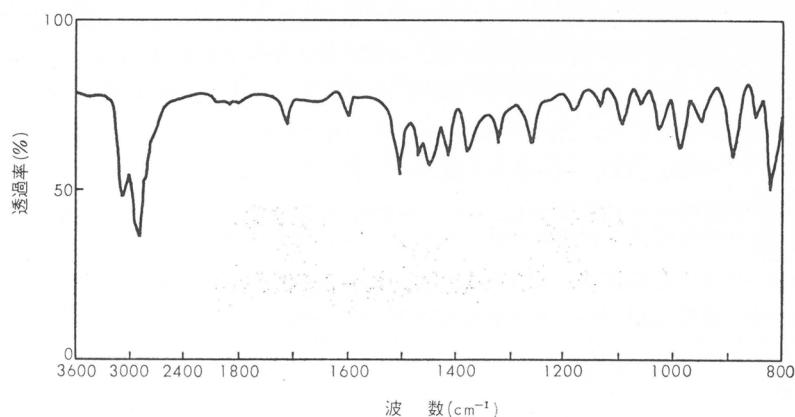
(1)の反応を説明すると、2-フェニルエチルブロミド 75g、塩化エチレン 150ml の混合物中へ、塩化プロピオニル 75g、塩化アルミニウム 63g、塩化エチレン 120ml の混合物を室温で加え反応させた。2. の(1)の場合と同様にして、bp_{4.5} 147～151°C の留分 70g をえた。収率72%。石油エーテルから再結晶して mp 43～44.5°C。これを水酸化カリウム 22.3g をメチルアルコール 450ml にとかした溶液に加え、時々ふりまぜて一昼夜放置したのち、折出した臭化

カリウムをロ別し、さらにロ液に水酸化カリウム 22.3g を加え、よくかきまぜて放置したのち、2.の(1)の場合と同様にして、bp₃ 110~112°C の留分 27.4g をえた。収率59%。

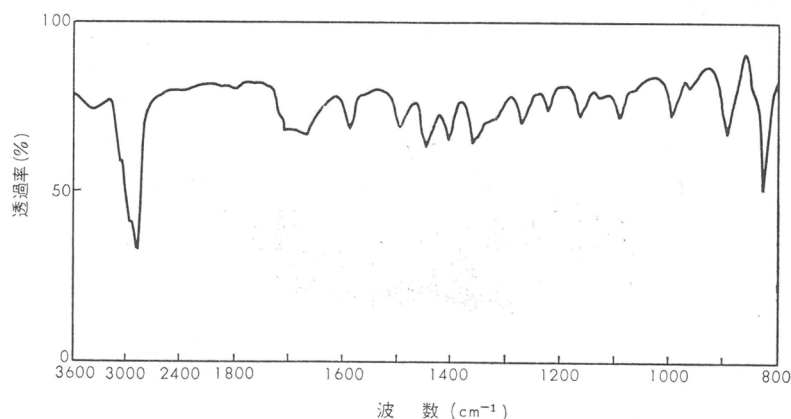
こうしてえられた *p*-ビニルプロピオフェノン 19.7g および ヨウ化トリメチルスルホニウム 33.6g を、ジメチルスルホキシド 150ml にとかし、これにカリウム *t*-ブチラート 33.6g をジメチルスルホキシド 150ml にとかした溶液を滴下し、1.の(1)と同様反応させ、1, 2-エポキシ-2- (*p*-ビニルフェニル) ブタンをえた。bp_{0.25 ~ 0.45} 69~72°C。収量8.3g。収率39%。

(2)の反応を説明すると、窒素ガス置換した封管中に、*p*-ビニルプロピオフェノン 2.24g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 12mg を封じ込み、80±1°C で33分間重合させた。重合後、封管の内容物を約 50ml のジオキサンにとかし、多量の石油エーテルに加えるとポリマーが粉末としてえられた。収量 0.48g。重合率21%。ジオキサン-石油エーテルで再沈殿して mp 130~175°C。このポリマーの溶剤としてはベンゼン、アセトン、クロロホルム、酢酸エチル、ジオキサン等がある。[η] = 0.31dl·g⁻¹ (ジオキサン, 30°C)。

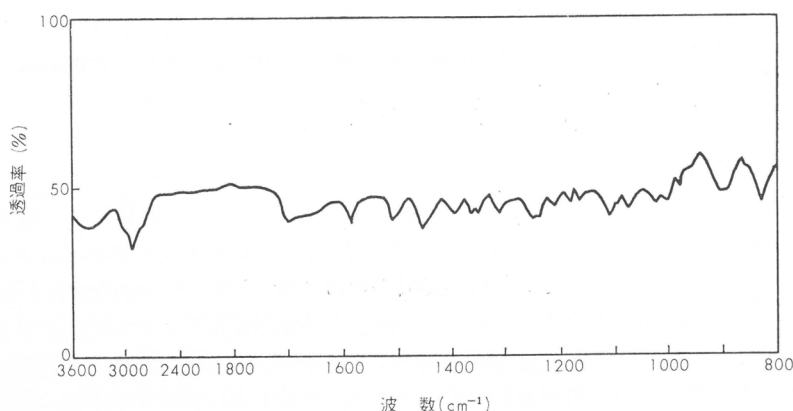
(3)の反応を説明すると、窒素ガス置換した封管中に、1, 2-エポキシ-2- (*p*-ビニルフェニル) ブタン 1.29g、BPO 7.5mg を封じ込み、70±1°C で50分間重合させた。ベンゼン可溶の部分 0.21g、橋かけ構造を有すると考えらるベンゼン不溶の部分 0.29g をえた。ベンゼン可溶の部分はベンゼン-石油エーテルで再沈殿精製した。白色粉末で 300°C 以上に加熱すると黄褐色に着色する。IR スペクトルを第1図に示す。



第1図 ポリ-1,2-エポキシ-2-(*p*-ビニルフェニル) ブタンのIRスペクトル (フィルム)



第2図 ポリ-1,2-エポキシ-2-(*p*-ビニルフェニル) ブタンを空气中で加熱 (150°C, 2時間) したときの IR スペクトル (フィルム)



第3図 1,2-エポキシ-2-(*p*-ビニルフェニル) ブタンを空气中で加熱 (180°C, 3 時間) したときの IR スペクトル (フィルム)

このポリマー溶剤としてはベンゼン, アセトン, クロロホルム, 酢酸エチル, ジオキサン, ジメチルスルホキシド等がある。[η] = 1.1 dl·g⁻¹ (ベンゼン, 30°C)。また, フィルムに成型し, 空气中で 150°C に 2 時間加熱したときの IR スペクトルを第2図に示す。

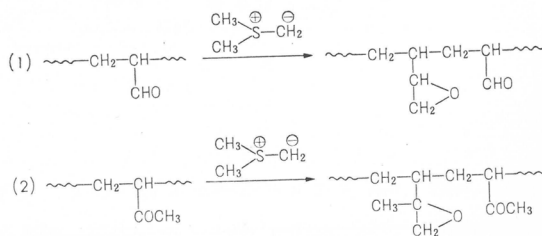
第2図において, -OH, >CO, -O-を示す吸収バンドを認める。エポキシ基が変化して生じたものであるが, 機構については不明である。つぎにモノマーである 1,2-エポキシ-2-(*p*-ビニルフェニル) ブタンのみを, 封管中で 180°C に 3 時間加熱すると無色透明の耐酸, 耐アルカリ性の硬化樹脂がえられた。IR スペクトルを第3図に示す。

第3図において -OH, >CO, -O-を示す吸収バンドを認める。

-CH=CH₂ を示す吸収バンドは消失し, $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ を示す吸収バンドは幾分残っている。ま

た, アルミ片—アルミ片の接着, (120~140°C, 2~3 時間加熱) においてすぐれた性能を示し, 沸とう水中に長時間浸漬しても接着強度の減退は全然認められない。この場合も硬化剤は必要でない。

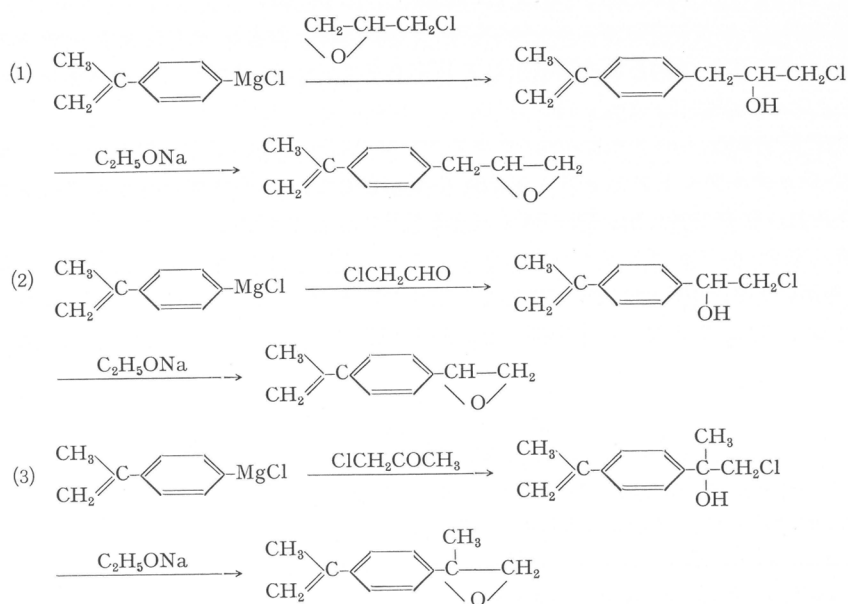
4. ポリアクロレインおよびポリメチルビニルケトンとS-イリドの反応

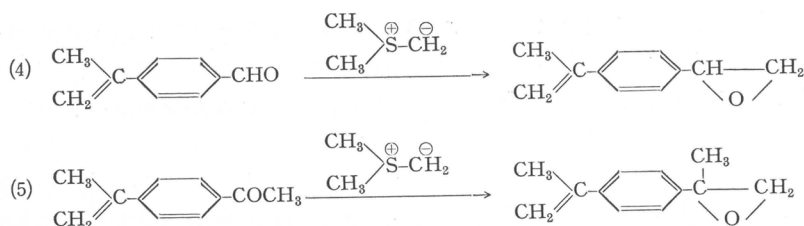


(1)の反応を説明すると、反応に用いたポリアクロレインの mp, $75\sim 90^{\circ}\text{C}$, $[\eta]=0.08\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。このもの 4.9g とヨウ化トリメチルスルホニウム 24.5g を、ジメチルスルホキシド 120ml にとかした。20 $\sim$ 34 $^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、カリウム *t*-ブチラート 24.5g をジメチルスルホキシド 120ml にとかした溶液に滴下した。滴下後、3時間かきまぜ反応させた。反応混合物を多量の水に加え、少量の塩酸を加えて pH=5 とし、析出した沈殿をろ過した。ろ塊をジオキサン-石油エーテルで再沈殿精製し、淡黄色粉末 2.0g をえた。このものは 115 $^{\circ}\text{C}$ で褐色に変色しはじめ、160 $^{\circ}\text{C}$ で黒褐色に分解する。 $[\eta]=0.08\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。塩酸-ピリジン法により測定したエポキシ基の酸素 1.58% で、エポキシ単位が 5 $\sim$ 6% あることを示す。この部分エポキシ化ポリアクロレイン 0.18g にエチレンジアミン 0.17g を加え、封管中で 130 $\sim$ 150 $^{\circ}\text{C}$ に 3 時間加熱した。えられた硬化樹脂は 30% カセイソーダ、50% 硫酸および濃塩酸に対して熱時安定であった。また、ほぼ同様にして接着 (120 $\sim$ 140 $^{\circ}\text{C}$, 2 $\sim$ 3 時間加熱) に用いたが、優秀な接着性を示した。

(2)の反応を説明すると、反応に用いたポリメチルビニルケトン の mp 120 $\sim$ 175 $^{\circ}\text{C}$, $[\eta]=0.17\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。このもの 2.0g とヨウ化トリメチルスルホニウム 8g を、ジメチルスルホキシド 100ml にとかした。20 $\sim$ 25 $^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、カリウム *t*-ブチラート 8g をジメチルスルホキシド 100ml にとかした溶液を滴下した。(1)の場合と同様に反応させ、同様に処理してえたろ塊をジオキサンにとかし、これを石油エーテルと酢酸エチルの混合溶媒に加えて再沈殿精製し、淡黄色粉末 2.0g をえた。このものは酢酸エチルに不溶で、明らかに原料のポリメチルビニルケトンと異なっている。270 $\sim$ 305 $^{\circ}\text{C}$ で褐色に変色し分解する。 $[\eta]=0.15\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (ジオキサン, 30°C)。エポキシ単位の測定は出来なかった。この部分エポキシ化ポリメチルビニルケトンは、エチレンジアミンを硬化剤に用いて、耐酸、耐アルカリ性の硬化樹脂を与え、また、接着剤としても十分実用に供しうるものであった。

5. *p*-グリシジル- α -メチルスチレン, *p*-イソプロペニルスチレンオキシドおよび 2-(*p*-イソプロペニルフェニル)プロピレンオキシドの合成





(1)の反応を説明すると、*p*-クロル- α -メチルスチレン 22.5g を用いてテトラヒドロフラン中でグリニヤール化合物をつくり、これにエピクロルヒドリン 25g のテトラヒドロフラン溶液を加え反応させた。1.の(2)と同様処理してえたクロルヒドリン化合物のエーテル溶液を金属ナトリウム 10g をエチルアルコール 200ml にとかした溶液で処理し、1.の(2)と同様にして、*p*-グリシジル- α -メチルスチレンを合成した。bp₅ 101~103°C。収量 5.5g。収率21%。

p-グリシジル- α -メチルスチレン 0.83g, スチレン 2.49g および BPO を 20mg 用いて封管中で塊状共重合させた。重合温度 80±1°C。重合時間 10.5時間。えられたコポリマーの収量 0.92g。mp 98~131°C。[η] = 0.21dl·g⁻¹ (ベンゼン, 30°C)。塩酸-ピリジン法により測定したエポキシ基の酸素1.17%。*p*-グリシジル- α -メチルスチレンユニット 1 コに対しスチレンユニット 10 コの割合で共重合している。

(2)の反応を説明すると、*p*-クロル- α -メチルスチレン 22.5g を用いてテトラヒドロフラン中でグリニヤール化合物をつくり、これにクロルアセトアルデヒド 12g を反応させて、対応するクロルヒドリン化合物とし、さらに(1)と同様にして脱塩酸処理した。bp_{4.5} 86~89°C。収量 1.8g。収率7.6%。

(3)の反応を説明すると、*p*-クロル- α -メチルスチレン 22.5g を用いて作ったグリニヤール化合物とクロルアセトン 20g を反応させて、対応するクロルヒドリン化合物とし、これを(1)と同様にして脱塩酸処理した。bp₅ 98~100°C。収量 5.4g。収率21%。

(4)の反応を説明すると、*p*-クロル- α -メチルスチレン 22.5g を用いて作ったグリニヤール化合物と N,N-ジメチルホルムアミド 11g を反応させて、*p*-イソプロペニルベンズアルデヒド 5.8g をえた。収率26%。bp_{5.8} 98~101°C (文献値⁴⁾ bp₂ 60°C)。

こうしてえられた *p*-イソプロペニルベンズアルデヒド 5.8g およびヨウ化トリメチルスルホニウム 12g を用いて1.の(1)とほぼ同様にして反応させて、*p*-イソプロペニルスチレンオキシド 2.5g をえた。収率40%。bp_{4.5} 88~90°C。

(5)の反応を説明すると、*p*-クロル- α -メチルスチレン 22.5g を用いて作ったグリニヤール化合物と N,N-ジメチルアセトアセトアミド 13g を反応させて、*p*-イソプロペニルアセトフェノン 4.7g をえた。収率23%。bp₄ 92~94°C (文献値⁵⁾ bp₃₀ 153°C)。

こうしてえられた *p*-イソプロペニルアセトフェノン 4.7g およびヨウ化トリメチルスルホニウム 12g を用いて 1.の(1)とほぼ同様にして反応させ、2-(*p*-イソプロペニルフェニル)プロピレンオキシド 3.0g をえた。収率59%。mp 38~40.5°C。(3)でえられたものと IR スペクトルが一致。

文 献

- 1) V. Franzen, H.E.Driesen, *Chem. Ber.*, **96**, 1881 (1963).
- 2) E. C. Dearborn, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2715 (1953).
- 3) G. Baddeley, et al., *J.Chem. Soc.*, 2110 (1953).
- 4) L. Tomaszewska, W. Zacharewicz, *Chem. Abst.*, **57**, 9884 (1962).
- 5) J. M. Butler, *Chem. Abst.*, **49**, 2496 (1955).

イオン間の反応における高分子電解質効果

伊勢 典夫*, 松井二三雄*

要 旨

イオン間の反応速度に対する高分子電解質添加の影響を検討した。アニオン間の反応であるブロム酢酸—チオ硫酸イオン間反応の速度定数は、ポリエチレンイミン塩酸塩のようなカチオン性高分子電解質の添加によって顕著に増大した。またカチオン間の反応であるブロモペンタミンコバルトイオン—第2水銀イオン間の反応は、ポリスチレンスルホン酸塩その他のアニオン性高分子電解質の存在により大きく加速された。この種の加速効果は低分子塩を加えることによっても観察されるが、高分子電解質による場合遙に大きいことが示された。温度依存性の測定から、活性化エントロピーと活性化エンタルピーのいずれもが、高分子電解質の添加によって減少することが判明した。この結果は、低分子塩添加によりこれら熱力学的関数が増加するという事実と対照的である。高分子電解質添加によるエントロピーの減少は、反応加速の原因が衝突因子の増加によるものでないことを示し、またイオン分布の局所的規則性が高分子イオンにより増進されるという既報の推論と一致する。

緒 言

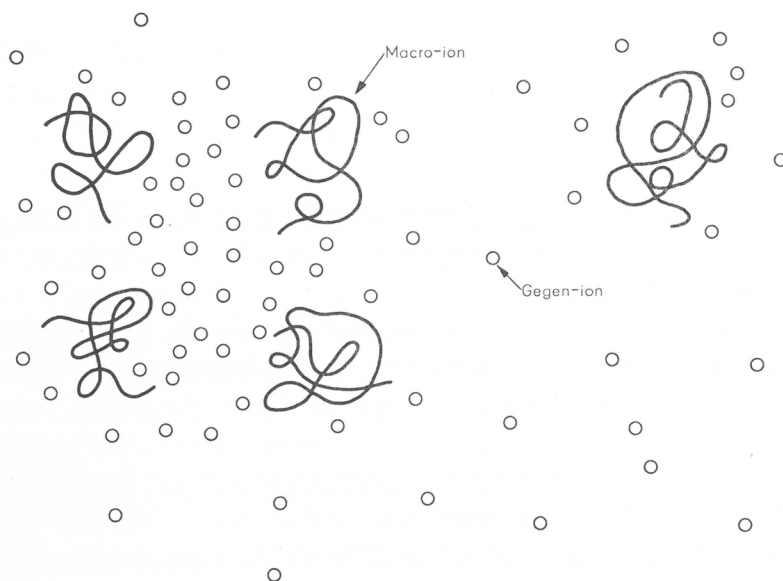
よく知られているように、高分子化合物は低分子量化合物において期待され得ない種々の特異な性質を示す。触媒としての作用もこの例外であり得ない。当研究室においては、従来多くのポリスルホン酸が主として加水分解反応に対して示す触媒作用について、系統的研究が行なわれて来た。その結果は、高分子触媒の触媒作用が低分子物のそれに比し著しく大きい場合の有り得ることを示している¹⁾。この実験結果は非特異的な疎水性相互作用と静電的相互作用の結果、反応分子およびイオンが高分子イオン近傍に濃縮化されることによると説明された。これらの研究は問題の基本的な一面を明瞭にしたという意味で極めて重要であるが、さらに検討を要する二、三の問題が残されている。例えば、比較的単純なイオン種間の反応に対する高分子電解質の影響については、報告例がほとんど見出されない²⁾。

一方、当研究室においては高分子電解質の平均活量係数**の測定が起電力法³⁾ および等圧法⁴⁾ により、種々の合成高分子電解質について組織的に行なわれている。この結果、平均活量係数の濃度依存性が3乗根則に従うことが明らかとなった。このことは溶液中のイオン分布が局所的

* 高分子化学教室

** ここで述べられている平均活量係数と単独イオン活量係数とは厳重に区別されるべきである。後者の一例として、滴定曲線との関連においてしばしば議論される水素イオン活量係数をあげることができるが、この量のもつあいまいな性格については従来から多くの研究者により指摘されてきた。最近われわれは高分子電解質溶液においては、水素イオン活量を含めすべての単独イオン活量の測定が、低分子電解質溶液中におけるよりもさらに不明確な意味をもつことを指摘した。すなわちこれらの量の測定にあたって設定されている仮定が受け入れられるためには、高分子イオンが低分子イオンと同程度に揮発性であるということをもとめねばならないことが明瞭となった。これは物理的に考えて全く許容しがたいものである。論したがって高分子電解質の滴定曲線や逆イオンの単独イオン活量係数の測定結果、およびこれに基づく議論は再検討を要する。[N. Ise and T. Okubo, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3025 (1966)]

に規則正しい配列をとっていることを暗示している。この種の規則性が出現する一つの原因は、高分子イオンと逆イオンとの間の強力な静電引力のために、2個あるいはそれ以上の高分子イオンが逆イオンを媒介として弱い“結合”を生成し、また逆イオンも高分子イオンの仲介によって“結合”を形成することにあると考えられる。第1図はこれらの結合によって結果される



第1図 高分子電解質溶液内でのイオン分布

であろうイオン分布を模式的に示したものである。容易に理解されるように、高分子イオンは逆イオンの結合点 (rallying point) として作用するわけである。この結果、もし逆イオンの間に起る反応があるとすれば、その反応速度は高分子イオンの存在により大幅に加速されるものと期待されるわけである*。

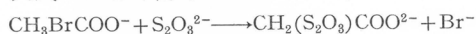
以上の推論とは別に、低分子イオン間反応についての組織的な研究は1920年代に行なわれた。この結果、イオン間反応速度は共存する中性塩および反応イオンの濃度に鋭敏に依存することが見出された。この濃度依存性は Primary salt effect と呼ばれるが、いわゆる Brønsted の理論⁵⁾ および Debye-Hückel の理論⁶⁾ により巧みに説明が与えられた。詳細は省略するが、反応速度の濃度依存性は、本質的に静電的相互作用のみから引き起される活量係数の濃度変化にもとづくものである。その後実験は各種多価イオンを含む中性塩の影響の検討に拡張され、例えば2価、3価の陽イオンを添加することにより、ブロム酢酸-チオ硫酸イオン間の反応速度定数が1価の陽イオンによるよりも大きくなることが報告せられた⁷⁾。かくして、さらに高い電荷数を持つ高分子電解質を用いた場合、速度定数が飛躍的に大きくなることが期待される**。

以上のような理由から、イオン間反応に対する高分子電解質の影響を検討することは興味深

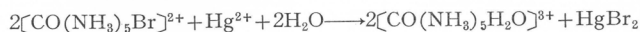
* この種の結合の存在は、応力緩和の実験結果からも支持される。たとえば La^{3+} を対イオンとしてもつポリリン酸の溶液では時間温度換算則が成立しない。このことはセグメントの拡散運動による物理緩和の他に別種の緩和機構が共存していることを意味し、Eisenberg らはこれを“結合交換による化学緩和”とみなした。〔A. Eisenberg, S. Saito, L. Teter *J. Polymer Sci.*, Part C Polymer Symposia. No. 14, 323 (1966)〕 類似の現象は $(\text{AsS}_x)_n$ のような無機高分子でも観測される。Eisenberg, らは流動領域を Maxwell 要素と考え、ゴム弾性率を推定し、これから“結合点濃度”を計算している。

** 最近 Sebba と Wiggill は、ブロム酢酸-チオ硫酸イオン反応が陽イオン性界面活性剤の添加により加速されることを報告した。速報であるため詳細は不明である。F. Sebba and J. H. Wiggill, *J. Colloid Sci.*, **21**, 115 (1966)。

い。本報告において、われわれは2つのイオン間反応をえらんだ。その1つはアニオン間の反応であって、次式のごとく書くことができる。



第2の反応はカチオン間反応である。



第1のブロム酢酸—チオ硫酸イオン反応は、副反応を伴わず、また反応経過をヨウ素滴定により精確に追跡することが可能である。さらにこの反応は LaMer—派により詳しく研究された^{7) 8) 9)}。また第2に挙げたブロモペンタミンコバルトイオン—第2水銀イオン反応は、紫外吸収スペクトルにより精確に研究できる利点を有し、この系もまたすでに2つの研究グループによって検討が加えられた^{10) 11)}。

実 験

試 料

ブロム酢酸ナトリウムは市販のブロム酢酸をカセイソーダにより中和して調製した。チオ硫酸ナトリウム、ヨウ素溶液は調製後1週間以内に使用した。

ブロモペンタミンコバルトの硝酸塩 $[\text{CO}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ はブロモペンタミンコバルトの臭化物を硝酸化して調製した¹²⁾。この臭化物は Willard-Hall の方法により以下の如くにして調製した。炭酸コバルト (25g) を47%の臭素酸65ml に加え、溶解し、汙別後汙液に臭化アンモニウム (50g) を加え、次に濃厚なアンモニア溶液 (250ml) を加える。さらに30%の過酸化水素水40mlを滴々加え、窒素ガスを4時間吹き込み、過剰のアンモニヤを除去する。生成液を臭素酸により中和すると、赤色沈殿を得る。これにさらに50mlの臭素酸を加え加熱すると、紫色のブロモペンタミンコバルトの臭化物が得られる。

ブロモペンタミンコバルトの硝酸塩は冷所に保存し、その溶液は使用直前に秤量により調製した。

硝酸第2水銀のストック溶液は、この塩を硝酸水溶液に溶解させて調製した。硝酸の存在により、塩の加水分解は防止され、この結果副反応を抑制することができる。ストック溶液は冷暗所に保存し、硝酸第2水銀の分解を防止した。2ヶ月の間隔で得られた実験結果は、この溶液が安定に保存されたことを示している。使用直前、ストック溶液は $2 \times 10^{-3} \text{MHNO}_3$ により希釈され、水銀イオン濃度を調節した。

ポリエチレンイミンの塩酸塩 (PEI·HCl) は住友化学工業株式会社より提供を受けたポリエチレンイミンより調製した。重合度は約100と推定される。

ジメチルジアリルアンモニウムの塩化物— SO_2 共重合体 (DACS) は日東紡績株式会社 原田享氏の好意により提供を受けた。重合度は浸透圧法により730であった。

ポリアクリル酸ソーダ (NaPAA) (重合度=640) は、東亜合成化学株式会社の製品である。

エチレンジアミン (ED), ジエチレントリアミン (DT), テトラエチレンペンタミン (TP) は市販品を精製し、塩酸塩とした。エチルアミン塩酸塩 $[\text{EA}(\text{HCl})]$ は市販特級試薬をそのまま用いた。

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSt) は Dow Chemical Co. 製で、重合度は2,500, ポリエチレンスルホン酸ナトリウム (NaPES) は Hercules Powder Co. 社の製品で重合度は770であった。

本研究においては、高分子電解質は分別をせずに使用した。これは、他の多くの溶液性状と同様、触媒作用もまた分子量により鋭敏には影響されないと考えられるためである。

動力学的測定

(a) ブロム酢酸—チオ硫酸反応。特記しない限り実験は $25^{\circ} \pm 0.02^{\circ}$ の恒温槽中で行なった。高分子電解質を含むチオ硫酸ナトリウム溶液にブロム酢酸ナトリウム溶液を加え、一定の時間間隔で混合物の一定量を取り出し、ヨウ素滴定法によりチオ硫酸ナトリウムの消費量を算出した。またあらかじめヨウ素滴定により、チオ硫酸イオンが共存する高分子電解質と反応しないことを確認した。

速度定数 k は $k = x/ta(a-x)$ により算出した。 a は2つの反応物の初濃度 (モル/l), x は時間 t (分) に変化した量である。通常 k の値は7～9回の測定値から計算し、算術平均を求めた。

(b) コバルトアミン—水銀イオン反応。反応速度は日立製紫外分光光度計 Model EPS-3T を用い、プロモペンタミンコバルトイオンの $254m\mu$ の吸収の時間変化より求めた。分子吸光係数は 1.72×10^4 であった。光度計セルの温度は恒温セルホルダーの使用により 0.02° 以内で一定であったと信じられる。特記せぬ限り、測定は $15^{\circ}C$ で行なった。

反応は、高分子電解質とプロモペンタミンコバルト硝酸塩を含む溶液に硝酸水銀イオンを添加することにより開始せしめた。混合物の一部を光度計セルに移し、上記の波長における吸収の時間変化を測定した。対照用セルには、反応系と同濃度の高分子電解質溶液を導入するか、あるいは $254m\mu$ において吸収を示さない塩化ナトリウム、硫酸ソーダ、ポリエチレンスルホン酸ソーダの場合には、純水を用いた。

空実験により、使用した高分子電解質がプロモペンタミンコバルトイオンに対し不活性であることを確認した。

速度定数 k は次式により算出した。

$$k = [2/(2b-a)(t_2-t_1)] \ln(a-x_1)(b-x_2/2)/(a-x_2)(b-x_1/2)$$

ここにおいて、 a と b はプロモペンタミンおよび硝酸水銀の初濃度、 x_1 および x_2 は時間 $0-t_1$ および $0-t_2$ 間に消費されたプロモペンタミンの量である。

結果と考察

第1表にブロム酢酸—チオ硫酸イオン反応において得られた結果を示した。比較を容易にす

第1表 ブロム酢酸イオン—チオ硫酸イオン間反応の速度定数

添加電解質	濃度 equiv/l. $\times 10^2$	収率 %	k l/(Mmin)
(A) 反応物濃度 = 0.02M, 25°			
なし		9.6—59.4	0.476 ± 0.006
		14.2—48.2	0.476 ± 0.005
PEI·HCl	0.0400	6.0—49.8	0.512 ± 0.011
	0.200	14.1—59.0	0.802 ± 0.009
	0.420	11.4—56.1	1.38 ± 0.03
	0.600	16.9—66.2	1.93 ± 0.03
	1.20	28.1—76.3	3.58 ± 0.07
(B) 反応物濃度 = 0.015M, 25°			
なし		11.8—52.8	0.417 ± 0.014
PEI·HCl	0.200	13.5—56.5	1.06 ± 0.02
	0.600	33.6—60.9	2.57 ± 0.02
	1.20	25.3—71.1	4.71 ± 0.12

(C)反応物濃度=0.01M, 25°			
なし		7.3—47.4	0.390±0.002
PEI•HCl	0.0800	14.9—52.5	0.786±0.007
	0.200	12.4—58.8	1.43±0.02
	0.420	21.9—68.2	3.02±0.10
	0.600	18.7—69.8	4.33±0.15
	0.900	24.9—70.0	6.61±0.16
	1.20	31.6—72.6	9.36±0.19
NaPAA	0.400	3.5—38.5	0.371±0.005
	1.16	3.5—17.9	0.374±0.006
	1.93	5.7—27.0	0.395±0.006
DACS	0.285	24.7—52.7	2.06±0.04
	0.570	24.6—65.1	3.97±0.07
	0.855	23.0—52.7	6.02±0.09
TP(HCl) ₅	0.640	9.9—47.0	1.08±0.04
	1.20	11.2—49.1	1.55±0.03
	2.40	16.8—54.9	2.15±0.04
DT(HCl) ₃	0.600	13.9—36.4	0.664±0.018
	1.20	11.3—43.5	0.904±0.017
	2.40	15.3—50.1	1.32±0.01
ED(HCl) ₂	0.600	8.1—33.6	0.451±0.015
	1.20	7.1—37.3	0.523±0.011
	2.40	8.2—42.9	0.632±0.023
EA(HCl)	1.20	9.1—30.3	0.474±0.006
	2.40	8.9—27.2	0.507±0.005
NaCl	2.00	9.5—42.5	0.482±0.015
(D)反応物濃度=0.005M, 25°			
なし		7.2—33.2	0.371±0.007
PEI•HCl	0.0800	11.1—41.2	1.55±0.05
	0.200	15.3—53.1	3.60±0.07
	0.420	14.7—64.0	7.68±0.18
	0.600	22.0—63.8	11.9±0.4
(E)反応物濃度=0.01M, 30°			
なし		12.9—35.5	0.704±0.009
PEI•HCl	0.600	42.4—70.8	7.36±0.03
	1.20	43.1—75.5	13.8±0.9
(F)反応物濃度=0.01M, 25°			
なし		7.4—24.6	0.283±0.01
PEI•HCl	0.600	24.5—58.1	3.04±0.11
	1.20	24.9—62.3	6.63±0.14

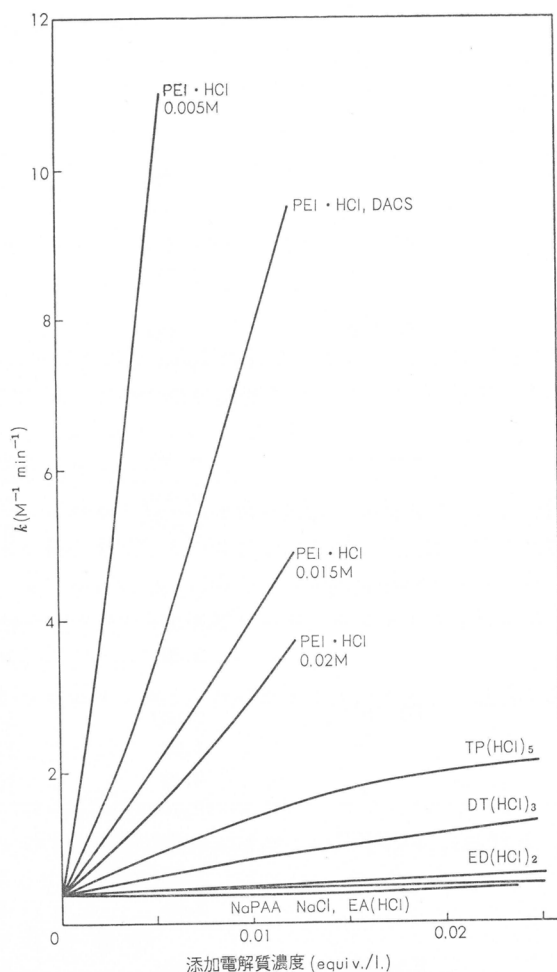
るため、第2図に25°における k の値を、添加した電解質濃度に対してプロットした。(実験点は省略されている) この結果から判るように、PEI・HCl および DACS を加えることによって、反応速度定数は顕著に増大している。例えば第1表の Part C に示すように、電解質が添加されない場合 $k=0.390 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ であるが、PEI・HCl が $1.2 \times 10^{-2} \text{ equiv/l.}$ 存在すると $9.36 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ に増加している。

また PEI・HCl と DACS は化学構造を全く異にするにもかかわらず、反応速度定数に対する影響はほぼ同程度であることも重要である。これらは陽イオン性高分子電解質であるが、他方陰イオン性の電解質である NaPAA は k の値に対しほとんど影響を与えていないことに注意しよう。

次に注目を引く事実は、PEI・HCl 濃度一定の時 k の値が反応物の初濃度とともに減少していく傾向である。(Parts A, B, C, を比較せよ) この結果は Brønsted-Debye の理論がこの系に成り立たないことを意味するわけである。Debye の理論は低分子電解質について美事な成功をおさめたが、電荷数が非常に高い高分子電解質に対しては理論に含まれる前提が成立することを期待することの方が無理であろう。したがって、次式で表現される Brønsted の理論を用いてわれわれの結果を検討することが必要である。

$$k = k_0 f_A f_B / f_X$$

ここに f は単独イオン活量係数、 A, B, X は2つの反応物と臨界系を示している。LaMer-Fessenden⁷⁾ によれば、高い価数のイオンの存在により f_A, f_B, f_X が低下せしめられるが、 f_X の減少の程度が最も大きい。その理由は同符号イオン間の反応においては X が A, B より大きい価数を持つからである。事実 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{NaPAA}$ 系についてわれわれが得た平均活量係数⁴⁾ によれば、一般に次の関係が成り立つ。すなわち $|\beta_{33}| \ll |\beta_{32}| (=|\beta_{23}|) \ll |\beta_{22}|$ 。ここで $\beta_{33} = 2\theta \ln r_3 / \partial m_3$, $\beta_{32} = 2\theta \ln r_3 / \partial (m_2/z_2)$, $\beta_{22} = (1+\alpha) \partial \ln r_2 / \partial \ln (m_2/z_2)$ 。ここに r は平均活量係数であり、 m は濃度、 z_2 と α は高分子イオンの量論的価数と見掛けの価数である。また添字 2, 3 は NaPAA と NaCl を示している。上記の不等関係の意味するところは、イオンの価数が高くなるにしたがって、共存するイオンがより強く影響を受けるということである。平均活量係数が単独イオン活量係数の幾何平均であるという基本的関係を用いると、(1)式中の f_X が高分子電解質の存在によって、低分子多価イオン (例えば Ba^{2+} , La^{3+}) によるよりもさらに大幅に減少



第2図 ブロム酢酸イオン-チオ硫酸イオン間反応に対する高分子電解質および高分子電解質の加速効果 (25°C, 図中特記しない場合、反応物濃度は0.01M.)

せしめられることになる。この結果、 k の値は高分子電解質を含む系において顕著に大きくなるわけである。さらに、従来の測定によれば⁴⁾、 r_3 は m_3 とともに増加する。この傾向から f_x が臨界系（したがって反応物）濃度の増加にともなって大きくなるはずであり、このため k の値は反応物濃度と共に減少するわけである。

次に興味を引く点は、上述の加速効果と添加電解質の高分子性との関係である。第1表 Part C および第2図に、PEI・HCl の低重合度同族体である EA, ED, DT, TP の塩酸塩により得られた速度定数の値をも示した。この表および図から一定の塩酸塩濃度において k の値は価数と共に大きくなることがわかる。しかしながら約100価の PEI・HCl の場合の k の値よりはるかに小である。かくして、高分子電解質により示された大きな加速効果を触媒の高分子性に帰することは妥当である。

第1表にはまた2種の1—1型電解質、すなわち NaCl と EA・HCl による k の値が与えられているが、両者はほぼ等しい k 値を示している (Part C)。この一致は1つには観測された加速効果がポリカチオン中の窒素原子と反応イオンとの非静電的な親和性によるものでないことを明示し、第2には、水素イオン濃度の変化が k 値に対し大きな影響をもたないことを示している。(何故かならば、NaCl 溶液は中性であるに対し、EA・HCl 溶液は酸性であるがためである)

第1表 Parts E および F に 30° および 20°C における k 値を与えた。これらを 25°C における k 値と組合せると、活性化エネルギーが算出され、これより活性化のエンタルピー (ΔH^*)、エントロピー (ΔS^*) および自由エネルギー (ΔG^*) が計算される。これらの値を第2表に示し

第2表 プロム酢酸イオン—チオ硫酸イオン間反応の熱力学的諸量^a

添加電解質	濃度 equiv/l $\times 10^2$	ΔH^* cal/mol	ΔS^* cal/(deg mol)	ΔG^* cal/mol
(A)高分子電解質 ^b				
なし		15700	-15.4	20300
PEI・HCl	0.600	13200	-19.3	19000
	1.20	12100	-21.5	18500
(B)低分子電解質 ^c				
なし		15360	-16.90	20400
NaCl	18	15090	-16.57	20030
BaCl ₂	12	15550	-14.49	19870
LaCl ₃	9	17490	-6.15	19290

a 25°

b 本報の結果。反応物濃度0.01M

c 既報の結果より計算 [V. K. La Mer and M. E. Kamner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2662 (1935)] 反応物濃度=0.005M.

た。比較のため、これらの熱力学的諸量を低分子電解質を含む系について算出した結果をも併記した。興味あることは、PEI・HCl の添加によって ΔH^* および ΔS^* のいずれもが減少することである。他方低分子電解質の添加によっては、 ΔH^* および ΔS^* の両者が増加している。

したがって高分子電解質と低分子電解質の触媒作用について、本質的に異った機構を考えねばならないことがわかる。同符号イオン間の反応においては、通常大きな負のエントロピーが観測されるが、これはイオンによる溶媒分子の electrostriction によるとされている¹⁴⁾。低分

子電解質添加による $4S^*$ の増加は、生成する臨界系の価数が反応イオンのそれより低いいため脱溶媒和がおこる結果である。LaMer らはブロム酢酸—チオ硫酸—塩化ランタン系において、 $(\text{LaS}_2\text{O}_8)^+$ あるいは $(\text{LaCH}_2\text{BrCOO})^{2+}$ がまず生成し、これらがそれぞれブロム酢酸イオン、チオ硫酸イオンと反応して臨界系を形成すると考えている。他方、 $\text{PEI} \cdot \text{HCl}$ を加えた場合に見られる $4S^*$ の減少は、明らかに脱溶媒和の要素が重要でないことを示している。この場合の支高分子電解質添加により、反応イオンの分布の規則性が大幅に高められていることであろう。配因子はこの推論は平均活量係数の3乗根則から導かれた結論と一致している。また、ポリカチオンの存在により、反応アニオンの局所的濃度が高められるけれども、反応アニオン間の衝突の機会が大きくなっているのではないことに留意しよう。(エントロピーの減少に注意) Morawetz²は、類似の系において反応イオンの局所的濃度の上昇にともなう衝突因子の増大が、反応加速の原因と考えて理論を展開しているが、上述の実験結果に照らしてこの考えが誤りであることは明瞭である。

かくして高分子電解質による反応加速の原因はエンタルピー項の減少、すなわち活性化エネルギーの減少にあることが結論される。これに関して注目に値することは、比較的高い価数の低分子イオンの周辺に反応イオンが凝集することにより、活性化過程の希釈熱が増加することである。この結果として、活性化エネルギーが増加することになる。他方高分子電解質溶液を含む溶液についての希釈熱の測定結果は非常に僅少であって、当面の系における ΔH^* の変化について定性的な議論さえできない実状である。しかしながら、低分子電解質の場合とは逆に希釈熱の減少、したがって活性化エネルギーの減少が引き起されることは大いに有り得ることである。

以上において述べたブロム酢酸—チオ硫酸—高分子電解質系について得られた結論は、ブロモペンタミンコバルトイオン—第2水銀イオン間反応に対しても成立する。後者の系に対する実験結果を第3表に示す。この場合、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSt) およびポリ

第3表 ブロモペンタミンコバルトイオン—水銀イオン間反応の速度定数^a

添加電解質	濃度 equiv/l. $\times 10^5$	ペンタミンの変化率(%)	k l/(Mmin)
(A)15°			
なし		7.8—25.6	91.4 $\pm$ 0.4
NaPSt	0.193	5.5—17.7	69.5 $\pm$ 0.9
	0.386	8.5—17.2	98.2 $\pm$ 1.8
	0.772	12.0—20.6	111 $\pm$ 5
	1.54	17.6—29.4	153 $\pm$ 12
	2.31	25.5—35.1	176 $\pm$ 14
	3.09	28.3—41.1	214 $\pm$ 20
NaPES	0.430	5.8—12.8	102 $\pm$ 1
	0.860	7.9—18.1	107 $\pm$ 7
	1.72	18.4—31.2	134 $\pm$ 10
	2.58	28.5—37.7	157 $\pm$ 11
	3.44	31.8—43.5	199 $\pm$ 10
NaPAA	2.30	9.3—19.5	90.7 $\pm$ 2.0
	3.45	6.7—21.2	90.6 $\pm$ 2.4
PEI·HCl	2.08	5.0—17.5	90.5 $\pm$ 1.6

	4.17	5.8—20.4	91.2 ± 2.7
NaCl	1.67	6.5—23.0	90.6 ± 1.3
	3.00	6.4—23.1	92.1 ± 0.8
Na ₂ SO ₄	1.10	7.4—22.0	93.7 ± 0.7
	2.20	11.0—23.3	94.8 ± 0.5
	3.31	8.5—23.7	97.5 ± 0.5
(B)20°			
なし		5.6—26.0	136 ± 3
NaPSt	0.772	16.5—27.2	150 ± 0
	2.31	28.8—40.5	198 ± 12
NaPES	0.860	14.0—25.6	141 ± 1
	2.58	31.5—42.1	186 ± 10
NaCl	3.00	4.2—25.5	136 ± 2
Na ₂ SO ₄	3.31	4.1—24.0	146 ± 5
(C)10°			
なし		3.1—14.0	63.7 ± 1.2
NaPSt	0.772	10.8—20.9	64.8 ± 1.2
	2.31	23.0—30.2	133 ± 5
NaPES	0.860	10.4—21.0	69.1 ± 2.1
	2.58	28.1—35.2	115 ± 8
NaCl	3.00	7.3—19.1	64.0 ± 1.3
Na ₂ SO ₄	3.31	5.2—18.1	69.9 ± 1.3

a 濃度：プロモペンタミンコバルト硝酸塩, $8.00 \times 10^{-5} \text{M}$ 硝酸水銀, $2.67 \times 10^{-4} \text{M}$
 HNO_3 , $8.02 \times 10^{-4} \text{M}$

エチレンスルホン酸ナトリウム (NaPES) が加速効果を持つことが示される。第3表 Part A からわかるように、電解質を添加しない場合の k 値 (15°) は $91.4 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ であるに対し、NaPSt, NaPESを加えると $200 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ にまで上昇する。いうまでもなく、これらの高分子電解質はアニオン性であり、生成する高分子イオンは反応イオンと逆符号の電荷を持っている。

10° , 15° , 20° における反応速度定数の測定値から、 $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ および $\Delta G^\ddagger$ を求め第4表に与えた。この系においても、高分子電解質の添加により $\Delta H^\ddagger$ と $\Delta S^\ddagger$ いずれもが減少することがわかる。

第4表 プロモ酢酸イオン-テオ硫酸イオン間反応の熱力学的諸量^a

添加電解質	濃度 equiv/l $\times 10^5$	$\Delta H^\ddagger$ cal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/(deg mol)	$\Delta G^\ddagger$ cal/mol
なし		11900	-16.2	16700
NaPSt	0.772	9800	-23.2	16500

	2.31	6200	-34.9	16200
NaPES	0.86	10900	-19.6	1660
	2.58	7400	-30.8	16200
NaCl	3.00	11900	-16.2	16700
Na ₂ SO ₄	3.31	11900	-16.0	16500

a 25°C, 濃度は第3表と同じ

以上に述べた結果から, カチオン性の高分子電解質はカチオン間の反応を, それぞれ加速することが明瞭となった。この事実は, これらの高分子電解質中に含まれる窒素原子, もしくはイオン原子の特異的な作用によって, 加速効果が結果されたのではないことを明示している。この解釈はさらに, 正に帯電したブロモペンタミンコバルトイオンと負の電荷をもつ水酸基イオン間の反応が, 高分子電解質の添加により遅延せしめられるというわれわれの観測により強固に支持されている¹⁵⁾。

以上を要約すると, 高分子電解質の添加により同符号イオン間の反応が加速せられることがわかった。またこれは高分子電解質の高分子的性質に由来するものであり, 加速効果を支配している因子は, 少なくとも第1近似的には, クーロン法則であり, 他の特異的な相互作用ではないといえることができる。

謝辞・種々御討論賜った桜田名誉教授に深く感謝申し上げる。

文 献

- 1) 桜田, 坂口ら, 高化, **22**, 696, 701, 706, 711, 804, (1965); **23**, 735, 741, 748, 849, 853(1966), **24**, 87, 341, 570, 618(1967); *Makromol. Chem.*, **91**, 243(1966)。桜田, *J. Pure Appl. Chem.* 印刷中。
- 2) かなり複雑なイオン種が関係する反応に関しては若干の研究報告が提出されている。これについては H. Morawetz, "Macromolecules in Solution", Interscience, New York, N. Y., 1965 第9章を参照。
- 3) 例えば, N. Ise and T. Okubo, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4102(1965)。
- 4) 例えば, T. Okubo, N. Ise, and F. Matsui, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3697(1967)。
- 5) J. N. Brønsted, *Z. Physik. Chem.*, **102**, 169(1922); **115**, 337(1925)。
- 6) P. J. W. Debye, and E. Hückel, *Physik. Z.*, **24**, 185(1923)。
- 7) V. K. La Mer and R. W. Fessenden, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2351(1932)。
- 8) V. K. LaMer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 3341(1929)。
- 9) V. K. La Mer, and M. E. Kamner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2662, 2669(1935)。
- 10) J. N. Brønsted and R. Livingston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 435(1927)。
- 11) A. R. Olson and T. R. Simonson, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1167(1949)。
- 12) S. M. Jørgensen, *J. Prakt. Chem.*, **18**, 216(1878)。
- 13) H. H. Willard and D. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 2220(1922)。
- 14) K. J. Laidler, "Reaction Kinetics," Vol. II, "Reactions in Solution," Pergamon Press, New York, N. Y. 1963, Chapt. 1.
- 15) N. Ise and F. Matsui, publication in preparation.

α-ポリペプチドの新しい合成法

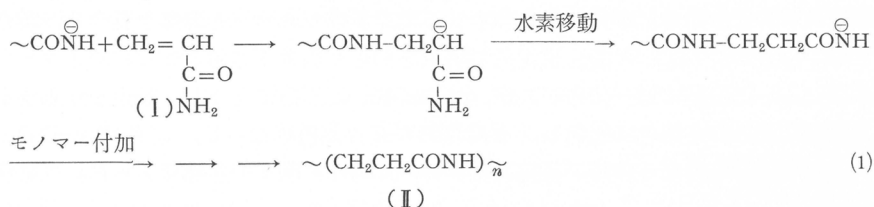
今西 幸男*, 東村 敏延*, 岡村 誠三*

本稿はアクリルアミド誘導体を出発物質とする α-ポリペプチドの新しい合成方法と、高分子触媒を用いる α-コポリペプチドのアミノ酸残基の配列の新しい規制方法の2つについて述べる。

1. アクリルアミド誘導体の水素移動重合による α-ポリペプチドの合成

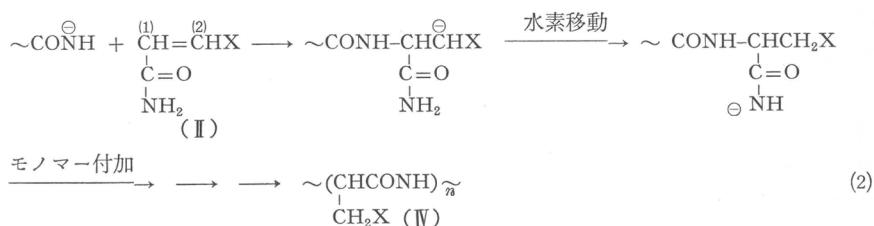
1.1 諸 言

1957年に Breslow ら¹⁾ はアクリルアミド (I) を塩基性触媒で処理すると、ポリ β-アラニン (II) が得られることを発見した。この反応の機構は多くの研究者によって研究され、特に生長段階における水素移動が分子間移動か分子内移動かという点が問題にされて来た^{2), 3)}。現在の所、どちらであるかは確定していないが、分子内移動機構によって反応系路を説明すると次のようになる。



すなわち、それ迄予想されていたようなビニル基の開裂のみによって得られるポリアクリルアミドではなく、アミド基の水素の移動が伴われて、主鎖にペプチド結合を持つポリマーが得られた。この反応はその後多くの研究者の興味をひき、種々のアクリルアミド誘導体の重合についての検討が行なわれてきた。しかしわれわれの知る限りでは、得られたポリマーは主鎖のペプチド結合とペプチド結合の間に2コの炭素原子をはさむ β-ポリペプチドであった。

しかるにもしアクリルアミドの β-水素を電子吸引性の置換基(X)で置換し、こうして得られるモノマー (III) を塩基性触媒で処理すると、アニオンの付加は置換基の電子効果により、ビニル基の2つの炭素のうちアミド基を持った炭素(1)の上におこるであろう。ひき続いてアミド基からプロトンの移動が起こるならばポリペプチド (IV) が得られるが、(IV) は主鎖中のペプチド基の間に1コの炭素原子をはさむ α-ポリペプチドである。



* 京都大学工学部高分子化学教室

生体高分子の一種である蛋白質のモデルとしての α -ポリペプチドの合成は, 近年とみにその重要性を増してきているが, 出発物質として用いられているのはすべて α -アミノ酸あるいはその誘導体である。もし上述の機構(2)によって, 比較的合成の簡単なビニルモノマー (アクリルアミド誘導体 (Ⅲ)) から α -ポリペプチドが合成されるなら, それは極めて有用であると思われる。本稿においては 2, 3 の異なる X を持つアクリルアミド誘導体について, それらの塩基性触媒による重合生成物の性質を検討した結果を述べる。

1.2 実験方法

本研究において用いられたアクリルアミド誘導体は下記の 3 種である。

$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CONH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{COCCCH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CONH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{NOC}-\text{CH} \end{array}$
マレアミド (MA)	メサコン酸- β -メチルエステル- α -アミド (MEA)	メサコンアミド (MSA)
m.p. 177°C	m.p. 103°C	m.p. 180°C
(文献 ⁴⁾ 171~173°C)	(文献 ⁵⁾ 104°C)	(文献 ⁵⁾ 179.6°C)

アミドは相当するカルボン酸エステルと NH_3 ガスとの反応によって合成し^{4), 6)}, 再結晶を繰り返すことによって精製した。

重合溶媒としては主にジメチルホルムアミド (DMF) が使用され, MEA の重合には一部トルエン (TOL) も用いられた。n-ブチルリチウム (n-BuLi) およびソジウム-t-ブトキシド (t-BuONa) が触媒として使用された。重合温度は 90°C あるいは 20°C であった。

塩化カルシウム管を備えた 3 角フラスコ中で, 所定量のモノマーと溶媒を混合し, 重合温度迄加熱する。温度平衡に達した後, 所定量の触媒を加えて重合を開始させた。モノマーおよび n-BuLi は使用した溶媒に均一にとけたが, t-BuONa は不溶であった。触媒を添加すると重合溶液は直ちに黄色から橙色に着色し, 長時間たつと赤黒色になった。着色は n-BuLi を用いた時, 高温で反応を行なった時, 極性溶媒を用いた時ほど深く, 急速であった。反応開始後不溶性の反応生成物が沈殿することがあった。所定時間反応を継続させた後, 添加触媒の 2 倍モルに当る メタノールを加えて反応を停止した。なお比較のため 真空下での重合も行なったが, 半オープン系の場合とくらべて特に著しい差は認められなかった。

適当な方法で反応生成物を分離し, ペーパークロマトグラフィー, 赤外吸収スペクトル, 質量分析などによる分析を行なって重合体であることを確認した。一方反応生成物を加水分解して, 生成するアミノ酸をペーパークロマトグラフィーによって分析した。さらに反応生成物の窒素分析をケルダール法によって行なった。

1.3 結果と考察

1.3.1 マレアミドの重合

n-BuLi を触媒とする重合系は, 当初は均一系であったが, 反応の進行と共に反応生成物が沈殿した。t-BuONa による重合系では触媒が不溶で, さらに反応生成物も沈殿した。不溶部分を濾過し, 重合温度に調節した DMF で沈殿を繰返して洗条したのち減圧乾燥した。こうして得られた反応生成物を冷メタノール, 熱メタノール, 冷水, 熱水で順次抽出した。なお熱水不溶部分は存在しなかった。熱水可溶部分を精製し, 元素分析, 質量分析等による分析を試みた。結果を MA についてのデータと共に第 1 表に示した。表より熱水可溶部分は MA と等しい元素組成を持つが, 融点も分子量もずっと大きいことがわかった。かくしてオリゴマーが生成したことが明かとなった。メタノール~水を展開液として反応生成物のペーパークロマトグラフィーを行なった。クロマトグラムはニンヒドリンによっては発色せず, アミノ酸をふくま

第1表 マレアミドからの反応生成物のうち熱水可溶部分の分析データ

反 応 条 件	DMF n-BuLi 90°C	DMF t-BuONa 90°C	DMF n-BuLi 20°C	DMF t-BuONa 20°C	MA モノマー
最高質量数 ^{a)}	305	270	330	430	114(MW)
融 点 (°C)	258	260	266	268	177
C %	42.02	42.16	42.36	41.85	42.10
H %	5.60	5.52	5.60	5.42	5.30
N %	24.26	24.66	24.30	24.56	24.55

a) 質量スペクトルにおける最高出現ピーク

ないことがわかった。しかしクロマトグラムを塩素化したのちトリジンで処理すると青紫色に発色し、 $-\text{CONH}_2$ あるいは $-\text{CONHR}$ 基が存在することが確められた⁶⁾。また反応生成物のクロマトグラムは MA のそれと異なり強度のテーリングを示し、重合度の異なるオリゴマーの混合物であることを示唆した。オリゴマーが得られたことは MA と反応生成物の赤外吸収スペクトルを比較することによっても明かにされた。すなわち MA のスペクトルで認められた cis 2 重結合の吸収が、反応生成物では弱い trans 2 重結合となって存在し、一方反応生成物は $1500\sim 1600\text{cm}^{-1}$ に置換アミドに基く吸収を示した⁷⁾。

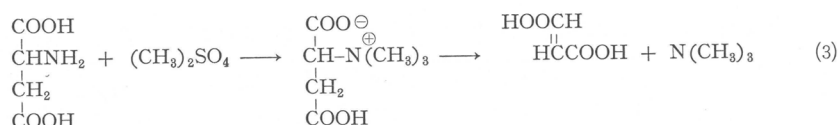
以上の実験でオリゴマーの生成が確認されたが、続いて生成物がオリゴペプチドであるかどうかについて検討した。反応生成物を 6N-HCl にとかし、24時間還流下に加水分解を行ない、HCl を除去せずそのまま加水分解液を Whatman No.4 の濾紙にチャージして、室温でペーパークロマトグラフィーを行なった⁸⁾。展開液としてフェノール～水 (4:1 V/V) (PW) あるいは n-ブタノール～酢酸～水 (18:2:5V/V) (BAW) を用いた。クロマトグラムをニンヒドリンで処理して得られたスポットの R_f 値を計算して比較検討した。実験結果を第2表に示す。こ

第2表 ポリマレアミド加水分解物の室温における R_f 値

反 応 条 件	PW		BAW
DMF, n-BuLi, 90°C	0.24(s)	0.82(m)	0.19(s)
DMF, t-BuONa, 90°C	0.25(s)	0.79(m)	0.20(s)
DMF, n-BuLi, 20°C	0.24(s)	0.82(m)	0.19(s) 0.30(m)
DMF, n-BuLi, 20°C	0.25(s)	0.80(w)	0.20(s)
DMF, n-BuLi, 90°C ^{a)}	0.26(s)	0.82(w)	0.18(s)
アスパラギン酸	0.24		0.20

a) 真空中での重合

の表から、反応生成物を加水分解することにより、2種類のアミノ酸が得られることがわかった。そしてそのうちの一つはアスパラギン酸であることが確実である。もう一つが何であるかは現在の所不明である。加水分解物中にアスパラギン酸が存在していたことは次の実験からも明かである。すなわち反応生成物を 8N- H_2SO_4 で50時間加水分解し⁸⁾, Ba(OH)₂ によって H_2SO_4 を除去したのち $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4\sim\text{NaOH}$ でメチル化を行なうと、フマル酸とトリメチルアミンが得られた。この両者は下に示す反応によりアスパラギン酸から生じたものである⁹⁾。



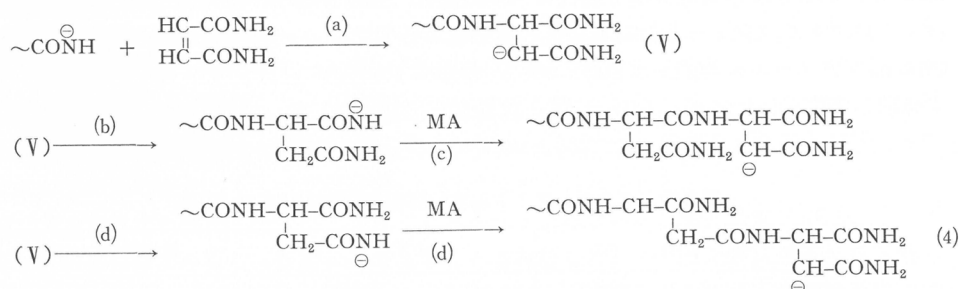
以上の実験からMAの重合でオリゴペプチドが生成したことが明かである。アクリルアミドの塩基性触媒による重合では、重合条件によっては水素移動重合だけでなく異性化を伴わない重合、いわゆるビニル重合も起ることが知られている¹⁰⁾。MAの重合で水素移動重合がどの程度起っているかを明かにするため、反応生成物の窒素分析を行なった^{11), 12)}。実験結果を第3表に示した。ビニル重合物ではアミド窒素の全窒素に対する比は1であり、一方生長段階の

第3表 ポリマレアミドの(アミド窒素)/(全窒素)比

反 応 条 件	DMF	DMF	DMF	DMF
	n-BuLi 90°C	t-BuONa 90°C	n-BuLi 20°C	t-BuONa 20°C
比	0.91	0.82	0.90	0.67

すべてにおいて水素移動が起るなら比は0.5である(高重合体が得られるとして末端の影響を無視する。)第3表の結果はMAの重合においても水素移動重合にまじって一部ビニル重合が起っており、特に触媒にt-BuONaを用いるとその重要性が増すことがわかった。

上述の実験結果により、モノマーの一部は水素移動重合機構によってアスパラギン酸残基の形でオリゴペプチド中に存在することが明かとなった。このような重合機構は次のように示される。



反応(b-c)を繰返すことによって α -ポリペプチドが得られる。反応(d-e)を繰返すことによって β -ポリペプチドが得られよう。本稿においては反応(b)を α -移動、反応(d)を β -移動とよぶことにする。 α -移動はアニオンの付加が起った炭素についているアミド基からの水素移動である。 α -移動、 β -移動という言葉は、反応(b)によって α -アミノ酸残基が、反応(d)によって β -アミノ酸残基がポリペプチド中に誘導されることに従って与えられた。もちろん同一のポリマー分子中で α -移動と β -移動の両方が起りうる。少なくとも2回連続して水素移動を伴う生長反応が起ると、生成ポリマーの加水分解によりアスパラギン酸が得られる。但し水素の移動が α -移動であっても β -移動であっても、アスパラギン酸が得られる。従って本研究で得られた反応生成物が一部ビニル重合単位を含むオリゴペプチドであることは明確であるが、それが α -ポリペプチドであるか β -ポリペプチドであるかは不明である。

1.3.2 メサコン酸- β -メチルエステル- α -アミドの重合

t-BuONaを触媒に用いた場合、触媒は不溶であり、n-BuLiを用いると均一であった。ト

ルエン中で重合した場合、反応生成物の一部が沈殿したが、DMF 中で重合した場合、反応生成物の沈殿は認められなかった。反応溶液を大量のベンゼンに注ぎ、沈殿を回収し、熱ベンゼンで未反応モノマーの抽出を行なった後、不溶部分を減圧乾燥した。このようにして得られた反応生成物を MA の場合と同様に、冷メタノール、熱メタノール、冷水そして熱水で順次抽出した。各フラクションをペーパークロマトグラフィーで分析した所、ニンヒドリンによる呈色は認められず、クロマトグラムの塩素化ならびにトリジン処理により青紫色の発色が認められた。かくして反応生成物はアミノ酸をふくまず、アミドあるいは一置換アミドをふくむことがわかった。一方クロマトグラムは強度のテーリングを示し、反応生成物が重合度分布を持つオリゴマーであることが示唆された。さらに反応生成物の赤外吸収スペクトルをモノマーである MEA のそれと比較した所、MEA で認められた 2 重結合の吸収がほとんど消失し、逆にペプチド基の存在によって生じて来ることが期待される $1500\sim 1600\text{cm}^{-1}$ の吸収が現われた。これらのことからオリゴマーの存在が確かめられた。

反応生成物を 1.3.1 と同様にして 6N-HCl が加水分解し、加水分解物のペーパークロマトグラフィーを行なった。加水分解物はすべていくつかのニンヒドリンで赤紫色に発色するスポットを与えた。 R_f 値は第 4 表にまとめて示してある。加水分解物中にアミノ酸が存在してい

第 4 表 ポリメサコン酸 α -メチルエステル β -アミドの加水分解物の室温における R_f 値

反 応 条 件			PW			BAW		
DMF,	n-BuLi,	90°C	0.33(s)	0.44(m)	0.85(m)	0.29(s)	0.39(m)	0.79(w)
DMF,	t-BuONa,	90°C	0.33(s)	0.42(m)	0.79(m)	0.28(s)	0.37(w)	
DMF,	n-BuLi,	20°C	0.33(s)	0.44(m)	0.85(m)	0.29(s)	0.39(m)	0.97(w)
DMF,	t-BuONa,	20°C	0.33(s)	0.43(m)	0.75(m)	0.28(s)		
TOL,	n-BuLi,	90°C	0.33(s)	0.44(m)	0.85(m)	0.27(s)		
TOL,	t-BuONa,	90°C	0.29	—	0.50(s)	0.87(w)	0.27(s)	
DMF,	n-BuLi,	90°C ^{a)}	0.36(s)	0.48(m)	0.82(m)	0.24(s)		
α -メチルアスパラギン酸				0.44		0.28		
β -メチルアスパラギン酸			0.33					
アスパラギン酸			0.24			0.20		
D,L-グルタミン酸				0.42				

a) 真空下での重合

たことにより、反応生成物がオリゴペプチドであることが明かである。第 4 表で PW を展開剤とした時の $R_f=0.33$ のアミノ酸は β -メチルアスパラギン酸であると考えられる。 β -メチルアスパラギン酸はアスパラギン酸 ($R_f=0.24$) とグルタミン酸 ($R_f=0.42$) の中間の R_f を与えると報告されている¹³⁾。 $R_f=0.44$ 附近のアミノ酸は α -メチルアスパラギン酸¹⁴⁾ と考えられるから、加水分解物は α -および β -メチルアスパラギン酸を含んでおり、後者の方をより多く含んでいたと考えられる。これら 2 種のアミノ酸の存在を一層明確にするため、1.3.1 と同様に加水分解を 8N- H_2SO_4 で行ない、ジメチル硫酸による処理を行なった。不幸にして少量のアミノ酸しか存在しなかったため、期待されるメサコン酸を単離することはできなかったが、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ を検出確認することができた。 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ は式(3)のような反応によって生じるので、加水分解物中に α -あるいは β -メチルアスパラギン酸が存在していたことの傍証となるであろう。第 4 表においては、加水分解物中には未確認のアミノ酸のいくつかが存在することが示されている。しかしクロマトグラムを $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{CH}_3\text{COONa}$ のメタノール溶液で処理する

とニンヒドリン不活性となったので, 存在するアミノ酸はすべて α -アミノ酸である¹¹⁾。

反応生成物の窒素分析を行なった。結果を第5表に示す。ビニル重合物ではアミド窒素/全

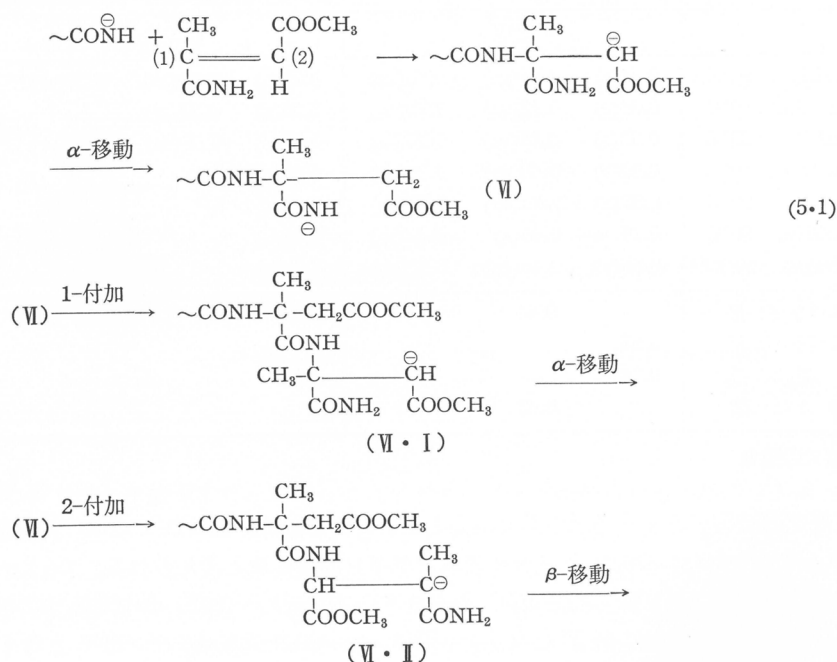
第5表 ポリメサコン酸 α -メチルエステル β -アミドの(アミド窒素)/(全窒素)比

反 応 条 件	DMF	DMF	DMF	DMF	TOL	TOL
	n-BuLi 90°C	t-BuONa 90°C	n-BuLi 20°C	t-BuONa 20°C	n-BuLi 90°C	t-BuONa 90°C
比	0.30	0.33	0.33	0.38	0.49	0.57

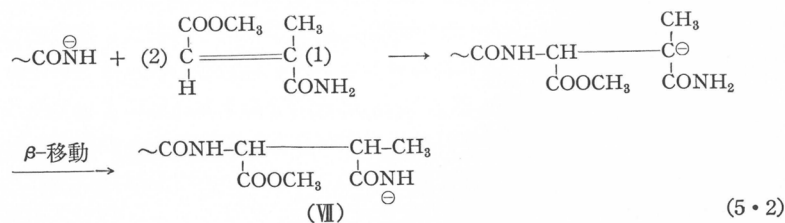
窒素比は1であり, 水素移動重合物では比は0である。第5表の値は反応生成物中にアミド基が存在することを示しているが, 停止反応が起ると末端に1コのアミド基が生じること, 本研究で得られたポリマーは重合度が低く, 末端基の影響の大きいことを考慮すると, アミド基は主に末端に存在し, 生長反応はほとんど水素移動型でおこっていると考えられることができる。

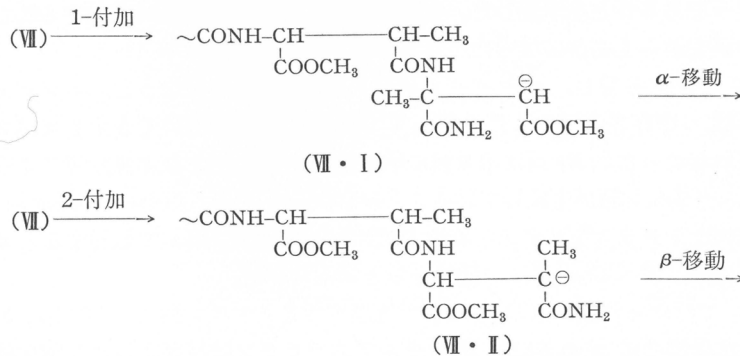
オリゴペプチドが生成する反応機構は次のように示すことができる。MEAの場合MAと異なってアニオンが炭素(1)に付加するか, 炭素(2)に付加するかを区別して考える必要がある。

1-付加



2-付加





上の機構より、α-移動は 1-付加が起る時のみ可能であり、β-移動は 2-付加が起った時のみ可能であることがわかる。さらに反応 (1-α) を繰返すことにより α-ポリペプチドが生じ、これを加水分解すると α-メチルアスパラギン酸が生じる。反応 (2-β) を繰返すことにより β-ポリペプチドを生じ、これを加水分解することにより β-メチルアスパラギン酸を生じる。反応生成物を加水分解した時 α-および β-メチルアスパラギン酸が生じたということは、反応 (1-α) および (2-β) が起ったということである。反応 (1-α) が起ることが α-ペプチド結合を生成するための必要十分条件である。かくして MEA について、水素移動重合によって α-ポリペプチドを合成するという初期の目的がある程度達成された。

1.3.3 メサコンアミドの重合

重合はすべて DMF 中で行なわれたが、n-BuLi を触媒に用いた場合、重合系は均一であった。反応溶液をベンゼンに注ぎ、生じた沈殿を冷ベンゼンとクロロホルムで洗条後乾燥した。t-BuONa を触媒に用いると、不溶の触媒のまわりに少量の反応生成物の存在が認められたので、不溶部分を汫過し、重合温度に保った DMF で繰返し洗条後乾燥した。一方汫液をベンゼンに注ぎ、上述の如く処理して DMF 可溶の反応生成物を取り出した。

反応生成物を前述のようにメタノールおよび水で抽出し、各フラクションについてペーパークロマトグラフィーによる分析を行なった。クロマトグラムはニンヒドリン不活性であり、アミノ酸が存在しないことを示したが、塩素化するとトリジン活性となり、アミド基あるいはペプチド基の存在を示した。またクロマトグラムは同様に強いテーリングを示し、生成物が分子

第6表 ポリメサコンアミドの加水分解物の室温における R_f 値

反 応 条 件			PW		BAW	
DMF,	n-BuLi,	90°C	0.30	0.55(s)	0.84(s)	
DMF,	t-BuONa,	90°C	0.40(s)		0.80(s)	0.27(s)
			0.31(s)	0.42(s)	0.82(s)	0.31(s) 0.40(w)
DMF,	n-BuLi,	20°C		0.38(s)	0.79(m)	0.25(s)
DMF,	t-BuONa,	20°C	0.30(s)		0.87(s)	0.27(s)
			0.31(s)	0.43(s)	0.83(m)	0.26(s)
DMF,	n-BuLi,	90°C ^{a)}		0.40(s)	0.89(m)	0.24(s)
α-メチルアスパラギン酸				0.44		0.28
β-メチルアスパラギン酸			0.33			
アスパラギン酸			0.24			0.20
D, L-グルタミン酸				0.42		

a) 真空下での重合

量分布を持ったオリゴマーであることを示唆した。生成物中に $-\text{CONHR}-$ 基が存在することが赤外吸収スペクトルの研究からも明かになった。

反応生成物を 6N-HCl で加水分解し、ペーパークロマトグラフィーを行なうと、ニンヒドリン活性の物質、アミノ酸、の存在が示された。従って MDA の重合においてもオリゴペプチドが得られたことが明かとなった。 R_f 値は第6表に示されている。表より加水分解によって α -および β -メチルアスパラギン酸が生成していることがわかる。これら以外に未確認のアミノ酸も存在するが、クロマトグラムをメタノール性 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{COONa}$ で処理するとニンヒドリン不活性になるので、すべて α -アミノ酸であると考えられる。

加水分解を $8\text{N-H}_2\text{SO}_4$ で行なった後、 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ で処理するとメサコン酸と $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ が得られた。この事実は加水分解中に α -あるいは β -メチルアスパラギン酸が存在したことを確めるものである (式(2)参照)。

反応生成物の窒素分析を行ない、アミド窒素/全窒素の比を求めて第7表に示した。比は完

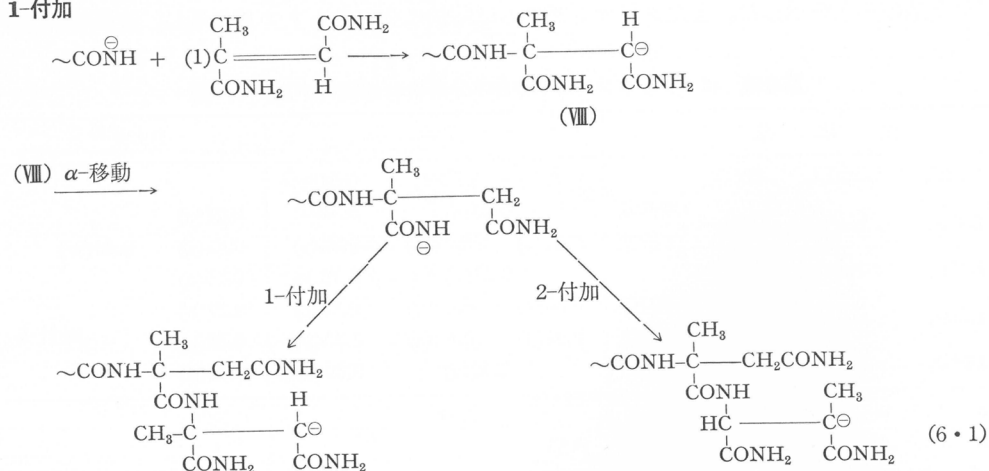
第7表 ポリメサコンアミドの (アミド窒素) / (全窒素) 比

反 応 条 件	DMF n-BuLi 90°C	DMF t-BuONa 90°C 不溶部	DMF n-BuLi 20°C	DMF t-BuONa 20°C 不溶部
比	0.87	0.57	0.66	0.66

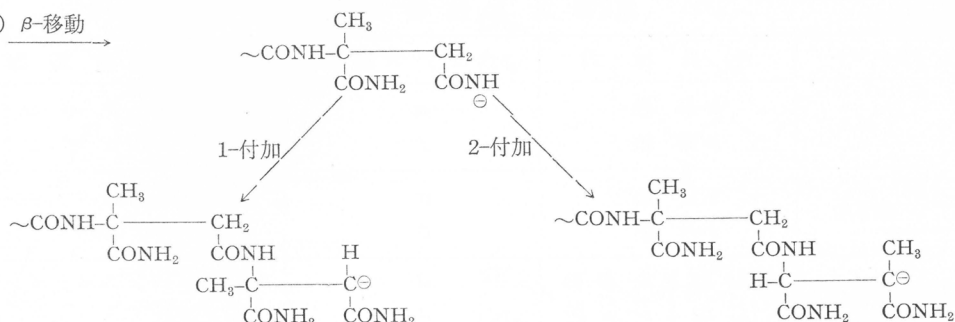
全な水素移動重合に対応する値 0.5 と完全なビニル重合に対応する値 1.0 との間で変化するはずである。第7表のデータは、かなりの量の水素移動重合が起っていることを示している (一部ビニル重合も併発している)。

上述のような反応生成物を与える反応機構は次のようである。このモノマーについてもアニオンの付加の様式に2つの型を考えねばならず、その各々について水素移動の2つの型が存在する。

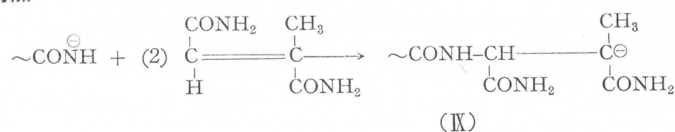
1-付加



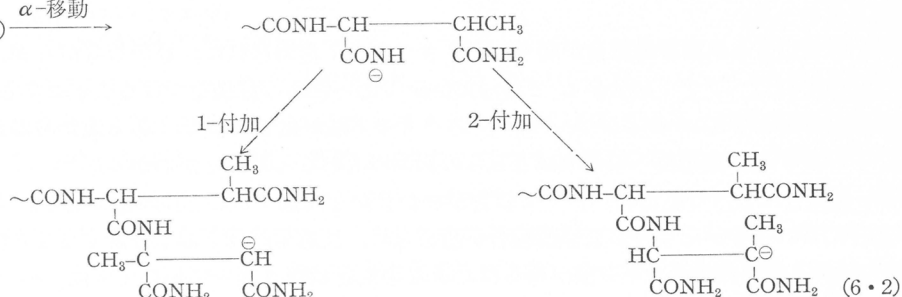
(VIII) β-移動



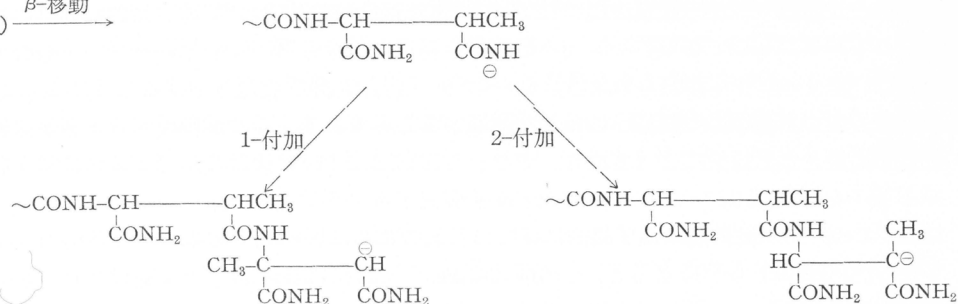
2-付加



(IX) α-移動



(IX) β-移動



もし上のような水素移動を伴う生長反応が連続して起ると、反応生成物を加水分解すればメチルアスパラギン酸が得られる。もし1-付加で反応がはじまると生成物の加水分解によりα-メチルアスパラギン酸が得られ、2-付加からはβ-メチルアスパラギン酸が得られる。加水分解で得られるアミノ酸の性質は付加の型のみによって決り、水素の移動の型には無関係である。従って上述の実験結果からいえることは、2つの型の付加が起ったということだけであって、α-ペプチド結合が生じていたかどうかについては何もわからない。

1.4 結 論

重合機構についてのディスカッションをまとめて第8表に示す。以下この表を参照しながら考察を進めることにする。

第8表 重 合 機 構 の ま と め

モノマー	生 長 様 式	ペ プ チ ド 結 合	加 水 分 解 物
MA	α -移 動 β -移 動	α β	ア ス パ ラ ギ ン 酸 ア ス パ ラ ギ ン 酸
MEA	1-付 加 2-付 加	α β	α -メチルアスパラギン酸 β -メチルアスパラギン酸
MSA	1-付 加 と α -移 動 1-付 加 と β -移 動 2-付 加 と α -移 動 2-付 加 と β -移 動	α β α β	α -メチルアスパラギン酸 α -メチルアスパラギン酸 β -メチルアスパラギン酸 β -メチルアスパラギン酸

MA の重合においてかなりの水素移動重合が起ってペプチド単位を含むオリゴマーが得られた。しかしながら第8表に示したように、 α -および β -ペプチド残基ともに加水分解によってアスパラギン酸を与えるから、反応生成物中のペプチド残基がどちらであったかを区別することはできなかった。

MDA についても水素移動重合が起り、オリゴペプチドが得られた。しかしながら MA の時のようにえられたペプチド結合が α -であったか β -であったかの区別をつけることはできない。ただし加水分解物中に α -および β -メチルアスパラギン酸が生じたので、第8表からわかるように、アニオンの2重結合への付加はどちらの炭素にもおこったことがわかる。

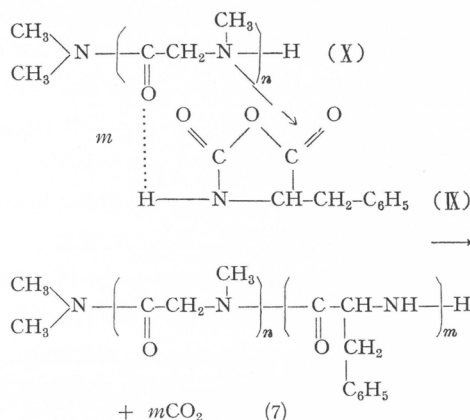
MEA の重合によって生じたペプチド結合が α か β かを区別することは可能である。このものの重合においてもかなりの水素移動重合が認められ、反応生成物を加水分解することにより α -および β -メチルアスパラギン酸が得られた。このことは第8表で明かなように、 α -ペプチド結合と β -ペプチド結合とが生じていたことを示すものである。

これら3種のモノマーの重合について、上述の結果は緒言において述べたわれわれの目的を実現してみせたものである。モノマーの選択を適当に行なえば、もっと α -ペプチド結合の割合の大きいポリペプチドが得られよう。 α -ペプチド結合生成の程度を上げるために最も必要なことは、アミド基を持つ炭素への付加を促進することである。これが実現するか否かは置換基の電子効果と立体効果によって決る。すなわち炭素(2)についた置換基ができるだけ電子吸引性であり、かつ炭素(2)へのアニオンの付加を邪魔するような立体効果を持つことが望ましい。MEA でのメチル置換基は電子論的にはこの目的のために好都合であるが、立体的には不都合である。Pearson ら¹⁵⁾によると、 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ と CH_3CONH_2 のメチル基のプロトンの酸性は前者の方が大きい。従って MEA の COOCH_3 基はアニオンの炭素(1)への付加を促進していることになる。CN 基とかニトロフェニル基のようにもっと強い電子吸引性基を持つモノマーの重合を行なってみることが、この点で興味深い。

2. ポリペプチド触媒による α -コポリペプチドのアミノ酸残基の配列の規制

2.1 緒 言

1956年に Bamford ら¹⁶⁾は、末端に2級アミノ基を持ったポリサルコシン (ポリ (N-メチルグリシン)) (X) を触媒に用いて、フェニルアラニン NCA (XI) の重合を行なった所、第1図に示すように重合速度は使用したポリペプチド触媒の重合度が高い程大きくなることを発見した。この反応は Bamford らの研究によると、次のようなスキームで進行していることが明らかになった^{16), 17)}。



(○) ; サルコシンジメチルアミド
(●) ; ポリサルコシンジメチルアミド, $n = 5$
(●) ; ポリサルコシンジメチルアミド, $n = 10$
ニトロベンゼン溶液, 25°C
 $[M]_0 = 0.10$ (モル/ℓ)
 $[X] = 8.6 \times 10^{-3}$ (モル/ℓ)

本稿においては、D,L-β-フェニルアラニン NCA とサルコシン NCA の共重合、および γ-エチル-L-グルタマート NCA とサルコシン NCA の共重合の研究結果について述べる。このおのおのの組合せについて、上述の(a), (b) 2つの方法で同じ組成の共重合物を合成した。(a)法においては予めサルコシン NCA を重合させておいて、そこへサルコシンと N-非置換アミノ酸の NCA の混合物を加えた。(b)法においては、サルコシンと N-非置換アミノ酸の NCA を予め低分子触媒で重合しておいて、そこへ必要量のサルコシン NCA を添加した。そしてコポリマーの性質を溶解性、粘度挙動、赤外吸収スペクトルそして旋光分散によって分析した。

サルコシン NCA と D,L- β -フェニルアラニン NCA は N-カーボメトキシ誘導体から合成

し¹⁸⁾, γ -エチル-L-グルタメート NCA は N-カーボベンゾキシ誘導体から合成した¹⁹⁾。NCA はすべて、塩素を含まなくなる迄酢酸エチルから再結晶を繰返して(約20回)精製した。そして精製後はすべての操作をドライボックスの中で行なった。

低分子触媒としては n-ヘキシルアミンあるいは L- β -フェニアラニンアミドを用いた。

すべての重合はニトロベンゼン中ドライボックスの中で行なわれた。時々ドライボックスの中で反応フラスコを脱気して、重合に伴なって発生した CO_2 を除去した。重合溶液を大量の石油エーテルにそそぎ、得られた沈殿をクロロホルムにとかし、再び石油エーテルで沈殿させた後、ソックスレーで石油エーテルによる抽出を行なって精製した。得られたポリマーを 40°C で減圧乾燥した。重合は常にほぼ 100 % 進行した。

コポリマーの η_{sp}/C をジクロル酢酸中、あるいは m-クレゾール中で測定した。測定にはオストワルド粘度計を用い、 25°C で濃度 0.5 % (W/V) で行なった。

コポリマーをクロロホルムに分散させ(濃度 4 % W/V)、少量のジクロル酢酸を徐々に加え、500m μ の透過光の吸度をユニカム SP 800 分光光度計で測定した。ジクロル酢酸の添加により透過光強度が強くなり、極限值に近づいた。このようにして真の溶液を得るのに必要なジクロル酢酸の最低量を求めることができた。

コポリマーをメタジールに分散させ、ユニカム SP200 の赤外分光光度計を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。

グルタメートを含むコポリマーをクロロホルムにとかし(濃度 1~2%, W/V)、スタンレー偏光光度計を用いて旋光分散を測定した。コポリマー中のグルタメートの重量分率に基いて、Moffitt-Yang のプロットから a_0 と b_0 を計算した^{20), 21), 22)}。

2.3 結果と考察

2.3.1 D,L- β -フェニアラニン~サルコシンコポリマー

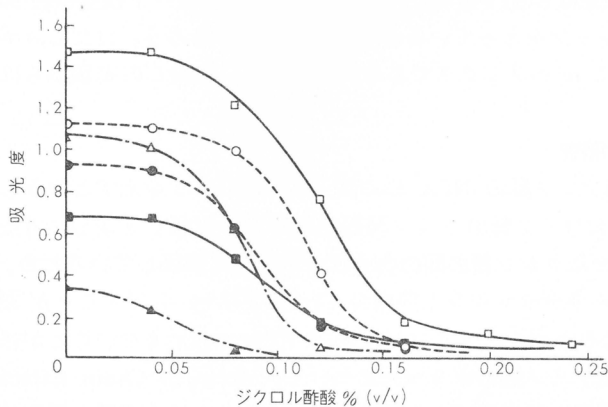
第9表 サルコシン~D,L-フェニアラニンコポリマーの還元粘度

コポリマー ^{a)}	η_{sp}/C	
	ジクロル酢酸	m-クレゾール
(S ₅)P ₂₀ S ₂₀	0.118	0.111
(S ₂₀)P ₂₀ S ₅	0.114	0.103
(S ₁₀)P ₂₀ S ₂₀	0.128	0.119
(S ₂₀)P ₂₀ S ₁₀	0.131	0.106
(S ₂₆)P ₂₀ S ₂₀	0.156	0.146
(S ₂₀)P ₂₀ S ₂₀	0.141	0.13

a) コポリマーの表示については第2図を参照のこと。

ジクロル酢酸あるいは m-クレゾール中での η_{sp}/C の値を第9表に示した。ジクロル酢酸溶液中では、 η_{sp}/C は全組成が同一のポリマーの組合せについてはほとんど同じであった。これはジクロル酢酸中ではポリマーはランダムコイルとして存在しているためである^{23), 24)}。一方 m-クレゾール中では Chain Effect 重合で合成されたポリマー、すなわち開始剤にサルコシンのホモポリマーを用いたポリマーが幾分高い η_{sp}/C を示した。差は小さいけれどもこの傾向は、全組成は等しいが、合成方法の異なる一組のコポリマーの間には構造上の差があるということを示唆するものである。

コポリマーの溶解性に関するデータが第2図に示されている。Chain Effect 重合で合成したコポリマーは、Chain Effect 重合がおこらない条件下で合成した全組成の等しいコポリマ



第2図 サルコシン～D,L-フェニルアラニンコポリマーのクロロホルム中での濁度測定

(○); (S₅) P₂₀ S₂₀ (●); (S₂₀, P₂₀) S₅
 (□); (S₁₀) P₂₀ S₂₀ (■); (S₂₀, P₂₀) S₁₀
 (△); (S₂₀) P₂₀ S₂₀ (▲); (S₂₀, P₂₀) S₂₀

コポリマーの表示は以下の如く量論的なポリマー構造を示している。すなわち前以て合成されたポリマーの組成をかつこの中に与え、第2段階の重合において導入されたユニットを右側に示してある。すべての場合ユニットの数は〔モノマー〕／〔開始剤〕の比から計算された。Sはサルコシン、PはD,L-フェニルアラニン残基を示す。

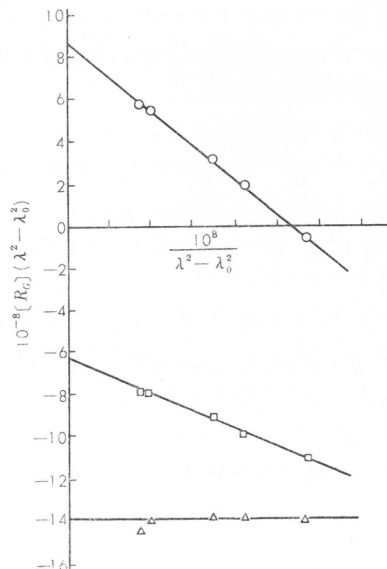
収があって、解析を困難にしたが、わずかながら強度の差があって、Chain Effect 重合でえたコポリマーの方が高い α -ヘリックス含量を持つことを示した。

2.3.2 γ -エチル-L-グルタメート～サルコシンコポリマー

このコポリマーにおいては、1種類だけの光学異性体を含むため旋光分散の測定が可能であり、Chain Effect 重合で得たコポリマー (S₂₀) G₂₀ S₂₀ に2次構造が存在するかどうかの確証を得ることが可能である。第3図は n-ヘキシルアミンによって重合して得た γ -エチル-L-グルタメートホモポリマー (〔モノマー〕／〔開始剤〕=60) とコポリマー (S₂₀) G₂₀ S₂₀ ならびに (S₂₀, G₂₀) S₂₀ に対する Moffitt-Yangプロットである。直線の勾配はMoffitt-Yang式の b_0 を表わす。そして b_0 で2次構造の量を示すことができる。明かにChain Effect のない状態で合成したコポリマー (S₂₀, G₂₀) S₂₀ は2次構造を含んでいない。Chain Effect 在存下で合成したコポリマー (S₂₀) G₂₀ S₂₀ は $b_0 = -205$ を示し、グルタメートのホモポリマーは $b_0 = -412$ を与えた。完全に α -ヘリカルなコポリマーに対しては b_0 は大約

一よりも、真の溶液をえるために、より多くのジクロロ酢酸を必要とした。ジクロロ酢酸の添加によっておこる変化がどのようなものにせよ、観測された事実は対応する1組のコポリマーの間に差があることを示している。

上述のような構造の違いが、 α -ヘリックスの含量の変化を含むコンホメーションの差であるのではないかという可能性を調べるために、1650cm⁻¹ および 1625cm⁻¹ の赤外吸収スペクトルを検討した。これらの波数における赤外吸収はそれぞれ α -ヘリカルおよび伸びた鎖状のポリマーに特有の吸収であるからである²⁵⁾。残念なことに、この領域にサルコシンの強い吸



第3図 サルコシン～ γ -エチル-L-グルタメートコポリマーのクロロホルム溶液のMoffitt-Yangプロット $\lambda_0 = 2120\text{\AA}$, 20°C

(○); G₂₀
 (□); (S₂₀) G₂₀ S₂₀
 (△); (S₂₀, G₂₀) S₂₀

コポリマーの表示については第2図を参照のこと。Gは γ -エチル-L-グルタメート残基を示す。

—630であるので^{20), 21), 22)}, 上述の結果は(S_{20}) G_{20} S_{20} コポリマーのグルタメート残基の約 30% は α -ヘリカルなコンフォメーションをとっていることを示すものであろう。ただしコポリマーの持っている 2 次構造が本当に α -ヘリックスであるかどうかは、無論この実験からはわからない。

2.4 Chain Effect に関する若干の研究

上述の実験においては、N-非置換アミノ酸の NCA のみが Chain Effect を示すということに着目して、 α -コポリペプチドにおける 2 種の アミノ酸残基の配列を規制する新しい方法を確立した。ところで NCA とポリサルコシン鎖の間の会合は水素結合に関係しているため、N-置換アミノ酸のポリマーであればポリサルコシンと同様の Chain Effect を示すことが期待される。しかるに Ballard²⁶⁾ によるとポリプロリンが Chain Effect を示さないことが報告されている。従って種々の N-置換アミノ酸のポリマーについて、それらが Chain Effect を示すか否かを研究し、ポリマーの構造と触媒作用との関連を検討することは有意義と思われる²⁷⁾。この観点より、末端に 2 級アミノ基を持つポリ (N-エチルグリシン) およびポリ (N-ベンジルグリシン) についてそれらの触媒作用を研究した。

モノブrom酢酸とエチルアミンから N-エチルグリシンを合成し、N-カーボエトキシ誘導体を経て N-エチルグリシン誘導体を合成した²⁸⁾。一方モノブrom酢酸とベンジルアミンから N-ベンジルグリシンを合成し、上と同様にして N-ベンジルグリシン NCA を合成し²⁸⁾、再結晶による精製を行なった。

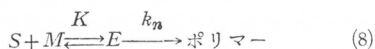
N-エチルグリシン NCA を N-エチルグリシンジエチルアミド²⁸⁾を開始剤としてニトロベンゼン中室温、減圧下で重合させた。重合はほぼ定量的に進行し、得られたポリマー溶液をそのまま D,L-フェニルアラニン NCA の重合の開始剤に使用した。N-ベンジルグリシン NCA の重合は N-ベンジルグリシンジエチルアミド²⁸⁾を開始剤として、上と同様に行なわれた。得られたポリマー溶液のうち、重合度 5 以上のポリ (N-ベンジルグリシン) を含むものはポリマーが不溶であった。

これら N-置換グリシンのポリマーによる D,L-フェニルアラニン NCA の重合はニトロベンゼン中 25°C で行なわれた。重合は発生する炭酸ガスの圧力をマノメーターで読みとることによって追跡された²⁹⁾。

2.4.1 ポリ (N-エチルグリシン) による重合

種々の重合度のポリ (N-エチルグリシン) ジエチルアミドを開始剤とした D,L-フェニルアラニン NCA の重合の時間～重合率曲線の一例を示すと第 4 図のようになった。活性末端濃度 $[X]$ が一定であるにもかかわらず、開始剤の重合度 n が増大すると重合速度は著しく加速された。よってこの系でもポリサルコシンジエチルアミドを開始剤とした時と同様、Chain Effect が存在することが明かになった。

さて上記の Chain Effect 重合を下のような酵素反応型の速度式で表わすことにする¹⁶⁾。



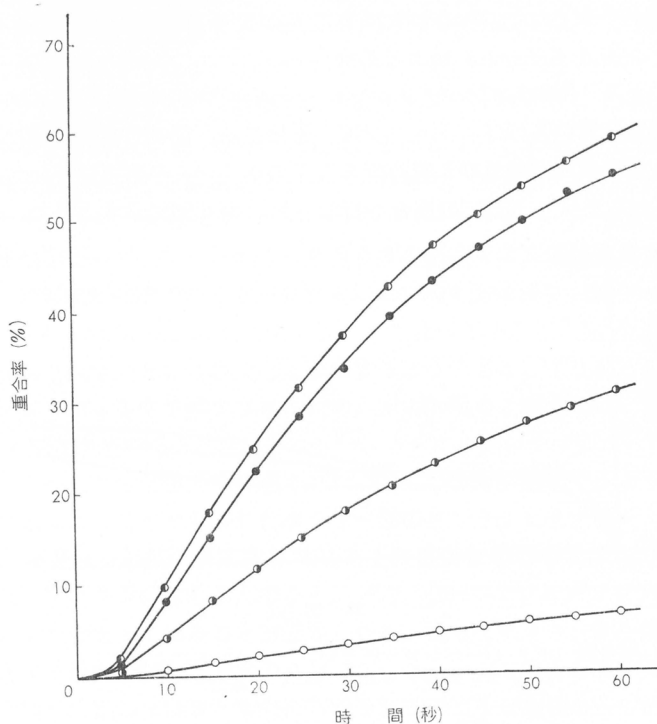
上式で S はポリマー触媒中のフリーの吸着点 (カルボニル基), M はフリーの NCA である。 E は吸着された NCA を示す。 K は(9)式で

$$K = [E] / [S][M] \quad (9)$$

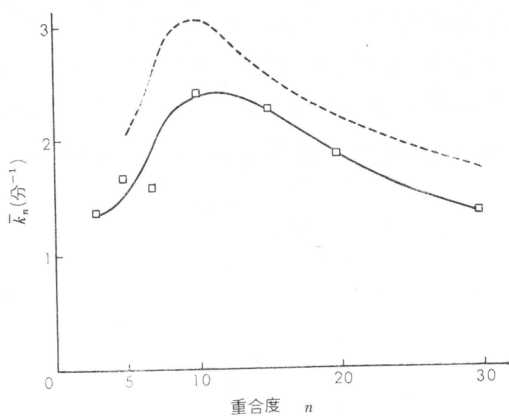
定義され、もし反応初期の重合によって失なわれた NCA の濃度を無視すると、 $[E]$ は $[K]$ と $[S]_0$, $[M]_0$ によって表わされる。一方初期重合速度 R_{pi} は(10)式で与えられる。

$$R_{pi} = \bar{k}_n [E]$$

$\bar{k}_n$ はポリマー触媒の末端にある触媒点からかぞえて、 n 番目迄の吸着点に吸着された NCA



第4図 ポリ (N-エチルグリシン) ジエチルアミドによるD,L-フェニルアラニン NCA の重合
 (○) ; N-エチルグリシンジエチルアミド
 (◐) ; ポリ (N-エチルグリシン) ジエチルアミド, $n=5$
 (●) ; ポリ (N-エチルグリシン) ジエチルアミド, $n=10$
 (◑) ; ポリ (N-エチルグリシン) ジエチルアミド, $n=20$
 ニトロベンゼン溶液, 25°C
 $[M]_0=0.1$ モル/ ℓ
 $[X]=5 \times 10^{-3}$ モル/ ℓ



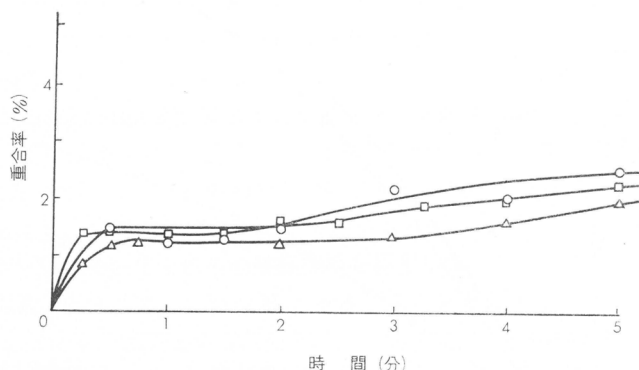
第5図 ポリ (N-置換グリシン) を触媒とするD,L-フェニルアラニンNCAの重合の $\bar{k}_n \sim n$ 関係図
 —□— ; ポリ (N-エチルグリシン) ジエチルアミド
 ; ポリサルコシンジメチルアミド Bamford らのデータ

の末端との反応速度定数の平均値を示す。 $[M]_0$, $[S]$ を一定にして n を変えた重合を行ない, これと上述の $[M]_0$, $[X]$ を一定にして n を変えた重合を併せ考えることにより, $\bar{k}_n \sim n$ の関係図を得ることができる。 $K=20$ 1/モルと置いた時の $\bar{k}_n \sim n$ の関係図を第5図に示した。第5図においてはポリサルコシンジメチルアミドを触媒にした時の Bamford らによって得られた結果¹⁶⁾も併せ示してある。この図よりポリサルコシンもポリ (N-エチルグリシン) も D,L-フェニルアラニン NCA の重合において Chain Effect を示すが, N-置換基がメチルからエチルに変化す

ると, $\bar{k}_n$ の絶対値が小さくなり, $\bar{k}_n$ を最大にする n が大きくなることがわかった。

2.4.2 ポリ (N-ベンジルグリシン) による重合

重合度 1~5 のポリ (N-ベンジルグリシン) ジエチルアミドはニトロベンゼンに可溶であるが, それ以上の重合度のものはニトロベンゼンをはじめ, 種々の有機溶媒に不溶である。ジクロル酢酸にさえ溶けない。それゆえ重合度 5 以下のポリマーを触媒に用いてニトロベンゼン中で D,L-フェニルアラニン NCA の重合を行なった。第 6 図に示すように, ポリマー触媒の



第 6 図 ポリ (N-ベンジルグリシン) ジエチルアミドによる
D,L-フェニルアラニン NCA の重合
(○) ; N-ベンジルグリシンジエチルアミド
(□) ; ポリ (N-ベンジルグリシン) ジエチルアミド, $n=3$
(△) ; ポリ (N-ベンジルグリシン) ジエチルアミド, $n=5$
ニトロベンゼン溶液, 35°C
 $[M]_0=0.1$ モル/ ℓ
 $[X]=5 \times 10^{-3}$ モル/ ℓ

重合度によって重合速度に余り差が認められない。むしろ重合度がふえるに従って重合速度は低下しており, Chain Effect は存在しない。

従ってポリ (N-ベンジルグリシン) は他のN-アルキルグリシンのポリマーが Chain Effect を示す条件下で Chain Effect を示さない。その挙動はむしろポリプロリンに似ている。

2.4.3 Chain Effect に関するまとめと考察

現在迄にD,L-フェニルアラニン NCA の重合に用いられた種々のポリペプチド触媒が Chain Effect を示すか否かをまとめると第10表のようになる。Bamford らが提案した機構によると

第10表 種々のポリペプチド触媒による D,L-フェニルアラニン NCA の重合における Chain Effect

ポリペプチド	Chain Effect
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} - \left(\text{C} - \text{CH}_2 - \text{N} \right)_n - \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	あり
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} - \left(\text{C} - \text{CH}_2 - \text{N} \right)_n - \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	あり
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} - \left(\text{C} - \text{CH}_2 - \text{N} \right)_n - \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	なし
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} - \left(\text{C} - \text{CH} - \text{N} \right)_n - \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	なし

Chain Effect 重合は ① N-非置換アミノ酸の NCA と、② N-置換アミノ酸のポリマーとの反応において見出されるはずである。①に対する例外は現在の所見出されていないが、②については本研究において明かなように、置換基の種類によっては必ずしも Chain Effect が存在しない場合のあることがわかった。Chain Effect を示さないポリペプチド触媒のうち、ポリプロリンは置換基が主鎖をふくむ環構造をとっているため、主鎖のフレキシビリティが減少しているものと考えられる。同様にポリ(N-ベンジルグリシン)も N-置換基がかさ高いため主鎖はのびた構造をとっていて、研究された重合度の範囲では末端触媒点とポリマー鎖に吸着された NCA との衝突が困難であると思われる。この考え方はポリ(N-エチルグリシン)が Chain Effect を示すものの、 $\bar{k}_n$ はポリサルコシンに比べて小さく、 $\bar{k}_n$ を最大にする n がポリサルコシンの時より大きいという事実をも説明するようである。すなわちエチル置換基はポリマーのフレキシビリティをやや減少させるため、末端触媒点と吸着 NCA との反応は起りうるものの、N-メチル置換基の時ほど容易ではない。さらに主鎖がやや広がった形になるため、末端はそれとかなりへだたった個所に吸着された NCA と容易に反応するようになる。

このように置換基によってもたらされたポリマー鎖のフレキシビリティ、ポリマー鎖のひろがりの違いが、ポリマー触媒の反応性を決める上に重要な影響を及ぼしていると考えられる。さらにまたポリプロリンはもちろんのこと、ポリ(N-ベンジルグリシン)がある特定のコンフォメーションをとっていることが推定される。従ってポリマー鎖が溶液中でランダムコイルとして存在するか、それとも一定のコンフォメーションをとっているかということがポリマー触媒の活性を決定しているとも考えられる。このような方面からの研究が将来行なわれる予定である。

文 献

- 1) D. S. Breslow, G.E.Hulse and A.S.Matlack, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3760 (1957)
- 2) 中山博之, 東村敏延, 岡村誠三, 高化, **24**, 42 (1967)
- 3) L. W. Bush and D. S. Breslow, *Macromolecules*, **1**, 189 (1968)
- 4) R. P. Linstead and M. Whalley, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4839
- 5) L. van de Straete, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, **21**, 226 (1935)
- 6) F. Reindel and W. Hoppe, *Ber.*, **87**, 1103 (1954)
- 7) N. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 906 (1960)
- 8) F. J. Welcher, *Standard Methods of Chemical Analysis*, p. 922, Van Norstrand: New York, 1963
- 9) H. D. Dakin, *J. Biol. Chem.*, **141**, 945 (1941)
- 10) 中山博之, 東村敏延, 岡村誠三, 高化, **23**, 433 (1966)
- 11) N. O. Cheronis and T. S. Ma, *Organic Functional Group Analysis*, p. 569 and p. 932, Interscience, New York, 1964
- 12) 平井通博, 早津了一, 薬学雑誌, **71**, 765 (1951)
- 13) H. A. Barker, R. D. Smyth, E. J. Wawszkiewicz, M. N. Lee and R. M. Wilson, *Arch. Biochem. Biophys.*, **78**, 468 (1958)
- 14) P. Pfeiffer and E. Heinrich, *J. Prakt. Chem.*, **146**, 105 (1936)
- 15) R. G. Pearson and R. L. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2439 (1953)
- 16) D.G. H. Ballard and C. H. Bamford, *Proc. Roy. Soc.*, **A236**, 384 (1956)
- 17) C. H. Bamford and R. C. Price, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2208 (1965)
- 18) W. E. Hanby, S. G. Waley, and J. Watson, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3009
- 19) C. H. Bamford and H. Block, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4989

- 20) W. Moffitt, *J. Chem. Phys.*, **25**, 467 (1956)
- 21) W. Moffitt and J. T. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **42**, 596 (1956)
- 22) W. Moffitt, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **42**, 736 (1956)
- 23) P. Doty, J. H. Bradbury and A. M. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 947 (1956)
- 24) J. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1783 (1958)
- 25) C. H. Bamford, A. Elliott, and W. E. Hanby, *Synthetic Polypeptides*, Academic Press, New York, 1956
- 26) D. G. H. Ballard, *Biopolymers*, **2**, 463 (1964)
- 27) M. Szwarc, *Advances in Polymer Science*, **4**, 1 (1965)
- 28) H. Block, 私信
- 29) D. G. H. Ballard and C. H. Bamford, *Proc. Roy. Soc.*, **A223**, 495 (1954)
- 30) 例えば F. A. Bovey and F. P. Hood, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2326 (1966)

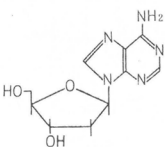
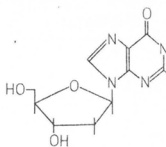
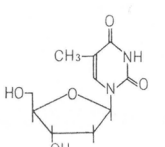
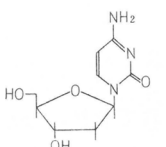
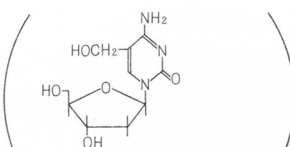
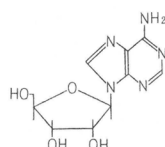
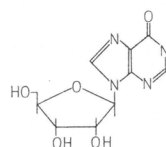
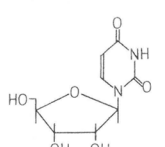
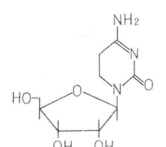
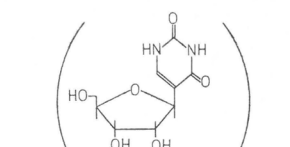
ヌクレオチドの重縮合

清水 剛夫*, 福井 謙一*

1. 緒 言

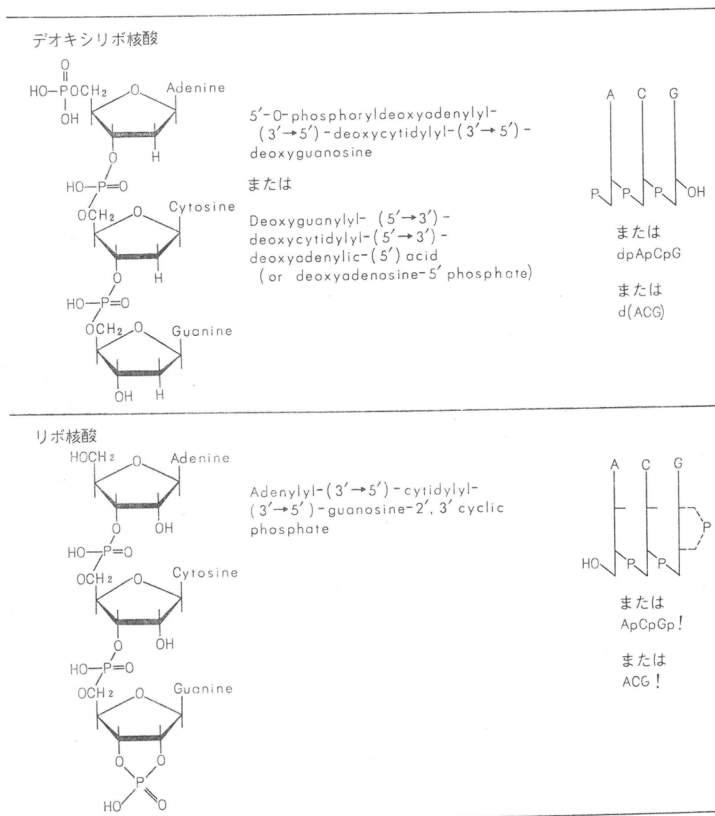
核酸に関する研究はそれほど新しいものではない。1869年に Miescher によって核酸が単離され, Hoppe, Seyler によって Nucleic Acid と名付けられ, その成分に関する研究は20世紀に入ってから, Fischer, Kossel らによって塩基部分, Levene らによって糖部分, そして Todd

第1表 主なヌクレオシドの構造と慣用名

主なデオキシリボヌクレオシド		
		
Deoxyadenosine	Deoxyguanosine	
		
Thymidine	Deoxycytidine	5-Hydroxymethyldeoxycytidine
主なりボヌクレオシド		
		
Adenosine	Guanosine	
		
Uridine	Cytidine	Pseudo uridine

* 京都大学工学部石油化学教室

第2表 核酸の表示法



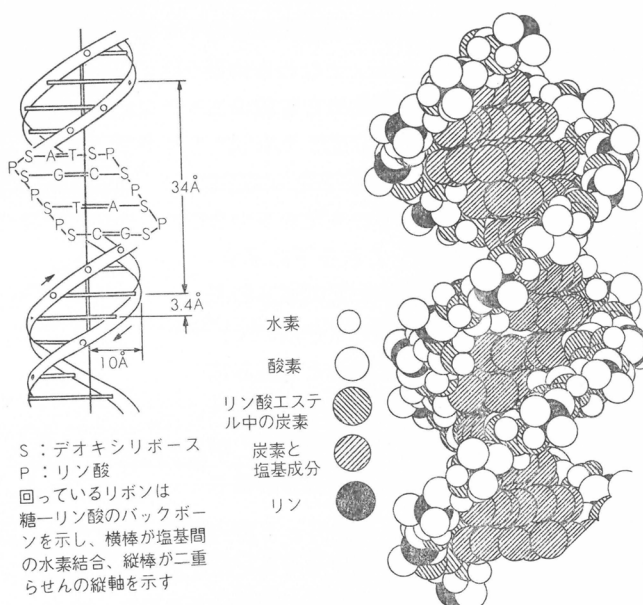
らによってそれらの結合に関する研究がなされてきた。しかし、核の中に核酸があり、このものが遺伝子の本体であることがわかってきたのは、ようやく1950年代に入ってきてからである。爾来、デオキシリボ核酸 (DNA) の構造解析の結果が Watson および Crick によって発表され、ついで次田らの研究によって先鞭をつけられて、それぞれ Nirenberg ら, Ochoa らなどによって、1961年から1962年にかけて発表された核酸によるタンパク質合成におけるアミノ酸とり込みの選択性の実証を契機に、核酸の研究は、それまでの核酸やその合成酵素などに関する多くの研究の上に急速に発展し、生命現象までもが化学反応として理解されるものであるという見通しが現実のものになってきた。

生体において、生体の特異性を決定するいわゆる遺伝情報の伝達現象における核酸の役割については、いまさらここで述べるまでもないほど一般に知られるものである。すなわち、核酸こそ遺伝情報そのものであり、生命の本質の大きい部分を占める物質である。この情報伝達を行なうただ1つの高分子物質である生体高分子を化学的に合成することの意義は極めて大きい。

核酸はその基本的構造においてデオキシリボ核酸 (DNA) とリボ核酸 (RNA) の2つに大別され、前者はデオキシリボヌクレオシドの、後者はリボヌクレオシドの3'-5' ホスホジエステル結合をもった鎖状高分子物質である。第1表に主なヌクレオシドの構造と慣用名を示した。また、第2表に核酸の表示法を示した。

DNA は分子量が 10^6 (重合度にして約2,000) から 10^9 (重合度にして約3,000,000) にまで及び、最下等生物から人間に至るまでその骨格構造は同じであり、ただ、ヌクレオシド成分相対量と配列順序が異なるものである。DNA は通常巨大な環状分子であり、また第1図に示すようにヌ

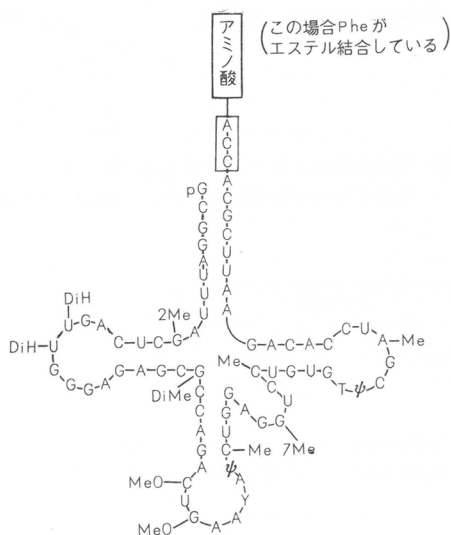
クレオシドの塩基部分の特定の対、すなわちアデニン-チミン (A-T)、グアニン-シトミン (G-C) の対のまわりに、ホスホジエステル基を外側にし、相互に反対の方向にらせん状になって巻いている。一方、RNAはその果している機能から少なくとも3種に、すなわち、メッセンジャーRNA (m-RNA)、リボゾームRNA (r-RNA)、転移-RNA または可溶性 RNA (t-RNA または s-RNA) に大別される。m-RNA, r-RNA の分子量は数百万といわれ、t-RNA は比較的分子量が小さく 25,000 (重合度にして80程度)



第1図 DNA の Watson-Crick 構造

である。最近、それらのうちすでに数個のものの構造がわかっている。第2図に一例を示した。

第3図は、DNA を鋳型として行なわれている生体内におけるタンパク合成のモデルを示したものである。DNA のもつ遺伝情報は軽い方のものから対応塩基の配列として m-RNA に移され、これを鋳型として、特定のアミノ酸を ACC 末端にもった鋳型識別能力のある特定の t-RNA (s-RNA) からタンパク質の合成が行なわれているのである。そして、最近、後述する方法で配列順序のわかった核酸の化学的合成が可能になったことによって、タンパク質合成の鋳型になる m-RNA 中のヌクレオシド配列とタンパク質構成成分である約20種のとり込まれ



第2図 t-RNA の構造の例
(酵母イースト, Phe-s-RNA の全構造)

るアミノ酸との対応関係がほとんど明らかになった。とり込まれるアミノ酸は3つのヌクレオシドの配列によって定まるのである。これをアミノ酸のコード (code) といい、現在まで行なわれ確定した結果を第3表に示した。

現在、純化学的方法のみによって合成されるこのような核酸の重合度は20程度のものであるが、この化学的に合成される配列順序 (sequence) のはっきりわかったオリゴヌクレオチドやポリヌクレオチドは、たとえその重合度がそれほど大きいものでなくても、そのものもつ意義は極めて大きい。

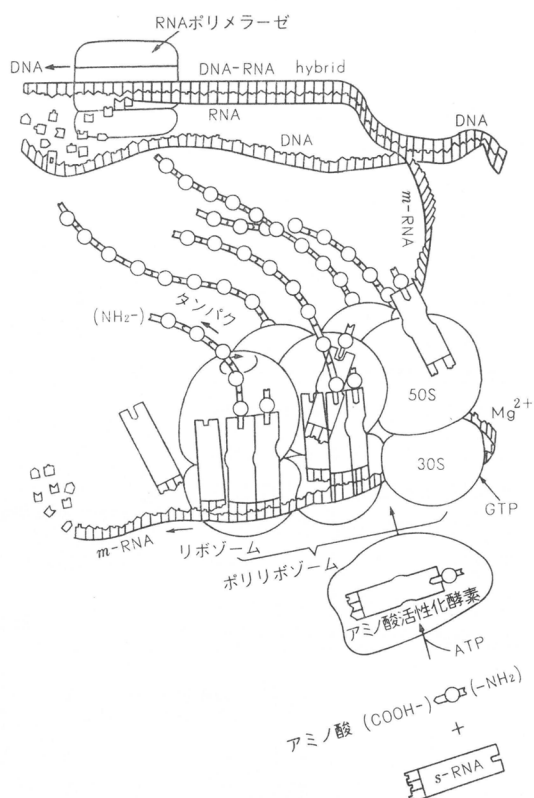
これらの配列順序のはっきりわかったオリゴヌクレオチドまたはポリヌクレオチド (以下オリゴヌクレオチドと統一して用いる) をポリヌクレオチド合成酵素、すなわち DNA ポリメラ

ーゼ^{1,2,3)}やRNAポリメラーゼ^{4,5)}による高分子化における primer, すなわち鋳型として用いれば, 生化学的にも意義のある鋳型に相補的な対応をもった ($A \leftrightarrow T$ または $U, C \leftrightarrow G$) 塩基の配列順序の定まった重合度の高いポリヌクレオチドの合成ができるのである⁶⁾。これを下に示す。

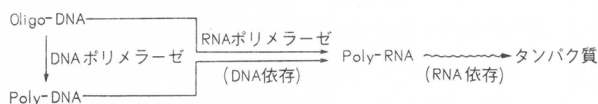
このようにして合成した配列順序のわかったポリリボヌクレオチドを用いて, in vitro におけるアミノ酸のとり込みに関する研究⁷⁾や, s-RNA のリボゾームへの特異的とり込みに関する研究^{8,9,10)}が行なわれ, 第3表の結果の大部分が得られたのである。

一方, 化学的に合成される重合度の低いオリゴヌクレオチドは, 核酸の物理化学的研究における基準物質として極めて重要であり, この方面の研究にも大きく貢献するものである。また, 最近, トリヌクレオチドジリン酸が特異的アミノアシル s-RNA のリボゾームへの結合を刺戟することも報告されている¹¹⁾。

ここでは, 筆者らの行なったヌクレオチドの重縮合とそれに関連のある物理化



第3図 生体内におけるタンパク合成のモデル
次田「化学と工業」20, 743 (1967) より転載



第3表 アミノ酸コード

1st	U	C	2nd	A	G	3rd
	Phe(a,b)	Ser(a,b)		Tyr(b,c)	Cys(a,b,c)	U
	Phe(b)	Ser(b)		Tyr(b,c)	Cys(b,c)	C
U	Leu(c)	Ser(b,c)				A
	Leu(b)	Ser(b)			Try(b,c)	G
	Leu(c)	Pro(b)		His(b,c)	Arg(b)	U
	Leu(a)	Pro(a,b)		His(a,b,c)	Arg(b)	C
C	Leu(c)	Pro(b,c)		Gln(b)	Arg(b)	A
	Leu(b)	Pro(b)		Gln(b)	Arg(b)	G
	Ileu(b)	Thr(b)		Asn(b,c)	Ser(b,c)	U
	Ileu(b)	Thr(b)		Asn(b)	Ser(b)	C
A	Ileu(c)	Thr(a,b,c)		Lys(a,b,c)	Arg(a)	A
	Met(b,c)	Thr(b,c)		Lys(a,b,c)	Arg(c)	G
	Val(b)	Ala(b,c)		Asp(b)	Gly(b,c)	U
	Val(b,c)	Ala(b)		Asp(b)	Gly(b,c)	C
G	Val(b,c)	Ala(b)		Glu(a,b,c)	Gly(b)	A
	Val(a,b)	Ala(b)		Glu(a,b)	Gly(b)	G

1st, 2nd, 3rd は RNA の塩基の配列順を示す。(a) in vitro のタンパク合成実験より (Nirenberg, Ochoaら) (b) リボゾームへの t-RNA の選択的取り込み実験より (Nirenberg, Khoranaら) (c) Frame shiftの実験より (Streisinger, Emrick, Tsugitaら)

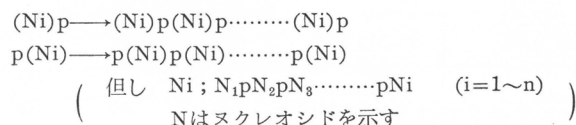
学的性質に関する研究の報告と同時に、ヌクレオチドの化学的重縮合によって行なわれるオリゴヌクレオチド合成に関する一般的方法について述べる。

ヌクレオシドはデオキシリボヌクレオシドとリボヌクレオシドに分けられる(第1表)。ヌクレオチドはこれらのリン酸エステルである。オリゴヌクレオチドまたはポリヌクレオチドはこれらの 3'→5' ホスホジエステル結合をしたポリマーである(第2表)。

化学的にオリゴヌクレオチドを合成する方法は次の2つに大別される。すなわち
逐次付加型方法



付加重合型方法



である。この2つの方法を適当に組み合わせて、配列の定まったオリゴヌクレオチドが化学的に合成される。現在、第4表に示すようにデオキシリボヌクレオチドでは約20単位長のものであるが、化学的に合成単離されている。また、リボヌクレオチドも化学的に6単位長のものであるまで合成されている。

第4表 化学的に合成されたデオキシリボポリヌクレオチド

	文献
d-pCpGpCpGpCpGpCpG	12, 13)
d-pCpApCpApCpApCpA	14)
d-pTpApTpApTpApTpA	15)
d-pTpGpTpGpTpGpTpG	14)
d-pApGpApGpApGpApGpApG	14)
d-pTpCpTpCpTpCpTpCpTpCpTpCpTpC	14)
d-TpTpCpTpTpCpTpTpCpTpTpCp	16)
d-pTpTpGpTpTpGpTpTpGpTpTpGpTpTpG	16)
d-pApTpCpApTpCpApTpCpApTpCpApTpC	16)
d-pCpGpApCpGpApCpGpApCpGpApCpGpA	16)
d-pCpGpTpCpGpTpCpGpTpCpGpTpCpGpT	16)
d-pCpCpTpCpCpTpCpCpTpCpCpTpCpCpT	16)
d-pGpGpApGpGpApGpGpApGpGpApGpGpA	16)
d-pGpGpTpGpGpTpGpGpTpGpGpTpGpGpT	16)
d-pCpCpApCpCpApCpCpApCpCpApCpCpA	16)
d-pApApGpApApGpApApGpApApGpApApG	16)
d-pApApCpApApCpApApCpApApCpApApCpApApC	16)
d-pTpApCpTpApCpTpApCpTpApCpTpApCpTpApC	16)
d-pTpApGpTpApGpTpApGpTpApGpTpApGpTpApG	16)
d-dpApTpGpApTpGpApTpGpApTpGpApTpGpApTpG	16)
d-pApTpCpGpApTpCpG	17)
d-TpApApGpTpApApG	18)
d-pApApApGpApApApApGpApApApG	17)
d-TpTpTpCpTpTpTpCpTpTpTpC	17)
d-TpTpTpCpTpTpTpCpTpApTpC	18)
d-TpTpApCpTpTpApCpTpTpApCpTpTpApCp	19)

こうした方法を適用するに当り, 単位ヌクレオシドのもつ反応基を適当に保護して副反応を防止し, 選択的に 3'-5' ホスホジエステル結合をさせなければならない。第5表にヌクレオシドのもつ反応基を示した。これらの反応基の保護に関しては3において述べる。

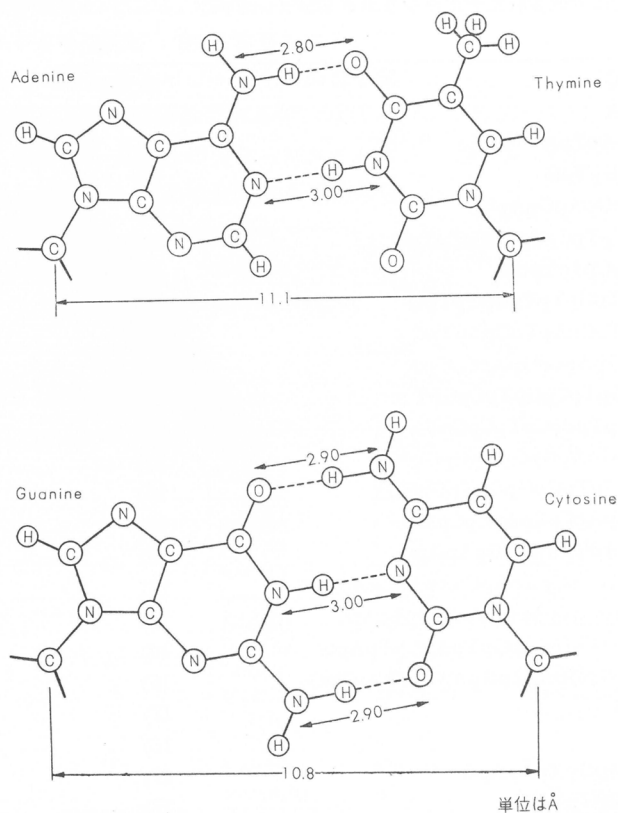
第5表 ヌクレオシドの反応基

Deoxyadenosine		3'-OH	5'-OH	6-NH ₂
Deoxyguanosine		3'-OH	5'-OH	2-NH ₂
Deoxycytosine		3'-OH	5'-OH	4-NH ₂
Thymidine		3'-OH	5'-OH	
Adenosine	2'-OH	3'-OH	5'-OH	6-NH ₂
Guanosine	2'-OH	3'-OH	5'-OH	2-NH ₂
Cytosine	2'-OH	3'-OH	5'-OH	4-NH ₂
Uridine	2'-OH	3'-OH	5'-OH	

2. ヌクレオチドの特異的相互作用

1. において述べたように, DNA は通常相補的な塩基成分の対をなしている。すなわち, プリン-ピリミジン間の特異的結合である A-T²⁰⁾, G-C²¹⁾ の間に水素結合をして存在している。第4図にそれを示した。また, 高等動物では DNA はタンパク質と結合して複雑な構造をと

っている。すなわち, ヒストンやプロタミンと結合して, ヌクレオヒストンやヌクレオプロタミンとして存在している。これが情報伝達において伝達部分の指定に関与したり, 複製を制御していると考えられている。



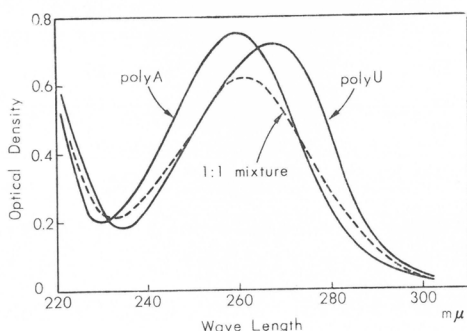
第4図 塩基間 (A-T, G-C) の水素結合

2.1 水素結合

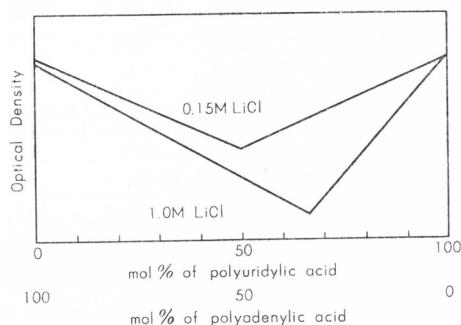
水素結合は hyperchromism によって見ることができる²⁶⁾, ²⁷⁾。Hyperchromism とは吸光度の増大現象をいうもので, A-T, G-C 間の水素結合の開裂によって二重らせん構造から一重ランダムコイルになると, 約 35%の吸光度の増大, すなわち hyperchromism をみる。この二重らせん構造から一重ランダムコイルへの転移は, 溶液のイオン強度や pH によって異なり, 水素結合切断剤や熱によって行なわれる。一般に熱による転移点を溶解点 (melting point) という。一重ランダムコイルもまた, 水素結合ではない

が、分子内あるいは分子間でクーロン力的なものと塩基部の軌道の重なりに基づくと考えられる電子交換による相互作用があることは、重合度が高くなるにつれて吸光度が減少する hyperchromism があることから考えられる。

RNA についても同じことがいえる。例として、第5図と第6図は酵素によって合成された



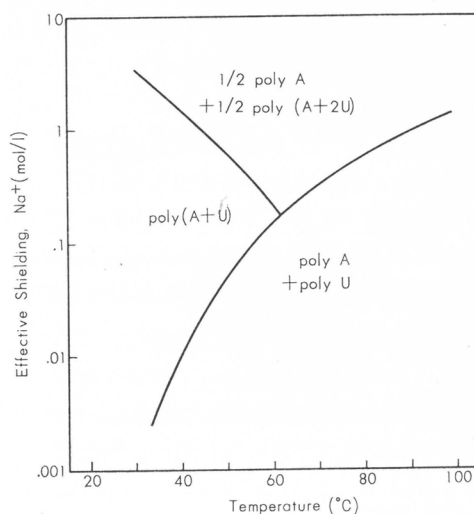
第5図 Poly A, Poly U, Poly(A+U)の紫外線吸収スペクトル



第6図 Poly A-Poly U 混合物の260mμにおける吸光度

ポリアデニル酸(Poly A)²⁾とポリウリジル酸(Poly U) およびこれらの混合物の紫外吸収スペクトルと、混合による hypochromism を示したものである。この場合、条件によって A-U の他に A-2U の結合対ができる。第7図は Poly A と Poly U の複合体の平衡組成²²⁾を示したものである。G-C に対しても同様の複合体が存在するといわれている²³⁾。

こうした水素結合による hypochromicity は、ポリヌクレオチドの重合度が低い場合や低濃度の場合において見られなくなる。もっともイオン強度やその他の溶液の条件により、その限界条件は異なってくる。それらの例を第6表および第7表に示した¹⁸⁷⁾。また、ポリシチジル酸(Poly C)に対しても、 10^{-4} M 程度の濃度では、グアノシンの3量体以上でないと hypochromicity を示さない²³⁾。最近、DNA-DNA と DNA-RNA ハイブリッドの熱力学的安定性に関しても研究が行なわれ、前者が後者より安定であることが指摘されている²⁴⁾。



第7図 Poly A-Poly U 混合物の平衡組成図

第6表 Poly A—Tオリゴマー混合物の hypochromicity

	T-オリゴヌクレオチドの重合度						
	4	5	6	7	8	9	10
%hypochromicity*	0	4	16	18	19	19	18
%hypochromicity**	0	2	13	17	20	20	19

全濃度 0.05-0.1mM { * 1M NaCl-0.01M Na_2PO_4 , pH=6.3, 0°, 260mμ
 (1:1) ** 1M LiCl-0.01M cacodylate 緩衝液, pH=6.9
 0.5°, 262.5mμ

第7表 Aオリゴマー—Tオリゴマー混合物の hypochromicity(%)

	pT(pT) ₂ pT	pT(pT) ₃ pT	pT(pT) ₄ pT	pT(pT) ₅ pT	pT(pT) ₆ pT	pT(pT) ₇ pT	pT(pT) ₈ pT
d-pApApA	0	0	0	0	0	0	0
d-pA(pA) ₂ pA	0	0	0	1	3	5	6
d-pA(pA) ₃ pA	0	0	0	5	11	13	12
d-pA(pA) ₄ pA	0	0	1	6	12	15	14
d-pA(pA) ₅ pA	0	0	4	10	13	15	15
d-pA(pA) ₆ pA	0	1	6	11	14	14	14
d-pA(pA) ₇ pA	0	2	8	12	13	14	14

全濃度 0.05-0.1mM, 1M NaCl-0.01M Na₃PO₄, pH=6.3, 0°, 260mμ
(1:1)

2.2 ポリヌクレオチドと塩基性合成高分子の相互作用²⁵⁾

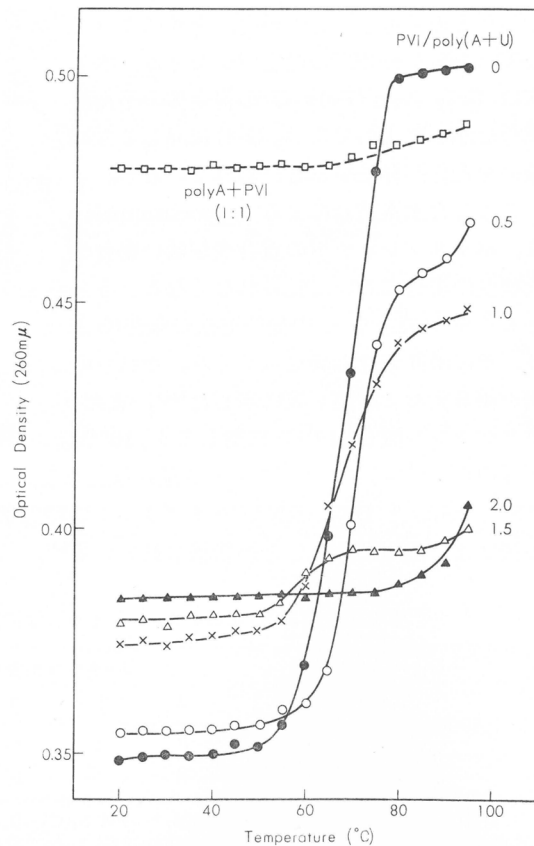
筆者らは、上述のヌクレオヒストンやヌクレオプロタミンのモデルとして、核酸成分に Poly A, Poly U の 1:1 の複合体である Poly(A+U)、塩基性タンパク質成分にポリ-N-ビニルイミダゾールおよびポリ-4-ビニルピリジンを用いて、それらの間の相互作用に関する研究を行った。

塩基性タンパク質成分としてポリ-L-リジンを用いて、これが Poly(A+U) と相互作用があることが示されている^{22,28,29)}。

(i) 実験

Poly A および Poly U は沈降定数がそれぞれ 2.3 S, 2.6 S のものを用いた。ポリ-N-ビニルイミダゾール (PVI) は BASF 製のものを、またポリ-4-ビニルピリジン (PVP) は Fitzgerald および Fuoss³⁰⁾ の方法によって合成した。これらは、5日間透析を行なって低分子量部分を除いた。極限粘度は水で測定し、それぞれ 2.2, 1.7 であった。用いた緩衝液は 0.25M NaCl と 0.0025M の NaOAc で、pH は NaOH または CH₃COOH の 0.5M 溶液で調整した。Poly(A+U) と PVI または PVP の複合体は、ここで示す筆者らの実験範囲では、水溶液から遊離しなかったが、PVI または PVP 量が極端に多くなると遊離する。

実験は最初に Poly(A+U) を調製しておき、これに PVI または PVP の溶液を加えた。紫外吸収は、それぞれ実験において 260mμ 付近の最大吸収波長の所で測定した。すなわち、pH 8.05~7.5 では 258mμ, pH 6.9~5.0 では 260mμ, pH 4.8~3.5 では 260mμ を用いた。なお、330~



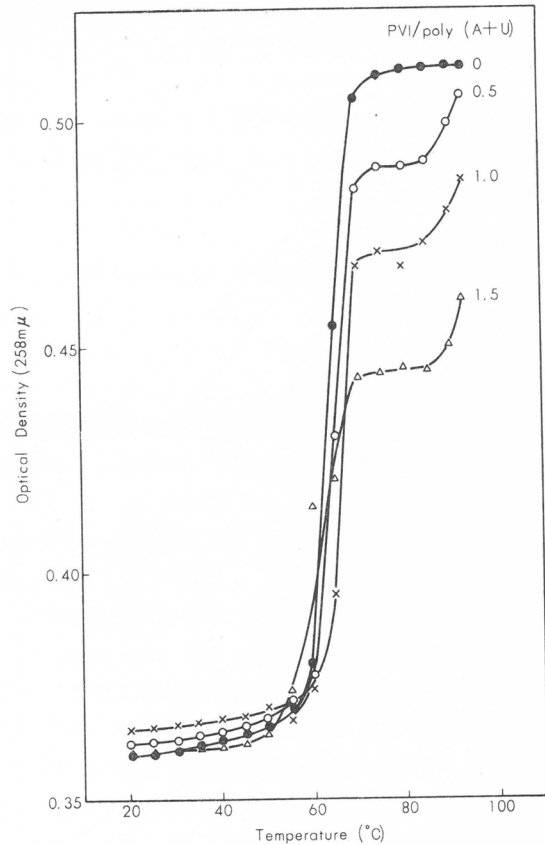
第8図 PVI 共存下の Poly(A+U) の溶解曲線 (pH, 6.9)

340m μ 付近の吸収変化は認められなかった。測定は温度上昇法と下降法の両方で行なった。25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95° は昇温して測定したもので、90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20° は冷却して測定したものである。

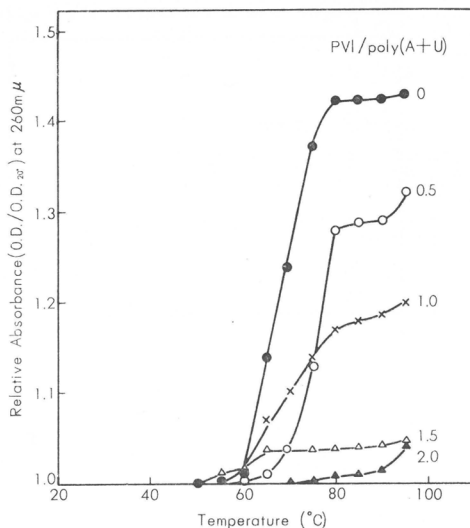
(ii) 結果

第8図、第9図は PVI 存在下の Poly (A+U) の溶解曲線の例を示したものである。加熱によって混合物の吸光度はいずれも上昇する。これは上述のように Poly (A+U) の二重らせん構造から一重ランダムコイルへの転移を示すものである。PVI が存在している場合、存在しない場合に比較して曲線の型が異なる。曲線は上昇の途中で一旦上昇率が弱くなるか、平坦部を経る。このことから、中間に遷移状態があると考えられる。もっとも、Poly A と PVI の間には吸光度に変化を与える相互作用はない。

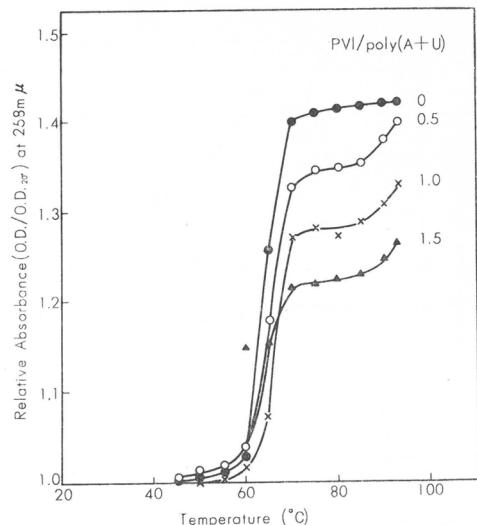
溶液混合の際のピペットの誤差を消去するために、吸光度を初期の吸光度に対する吸光度の増加率、すなわち比吸光度で示したのが第10図および第11図である。PVI 存在下の溶解には明らかに遷移状態が中間に存在する。この状態は、Poly (A+U) と



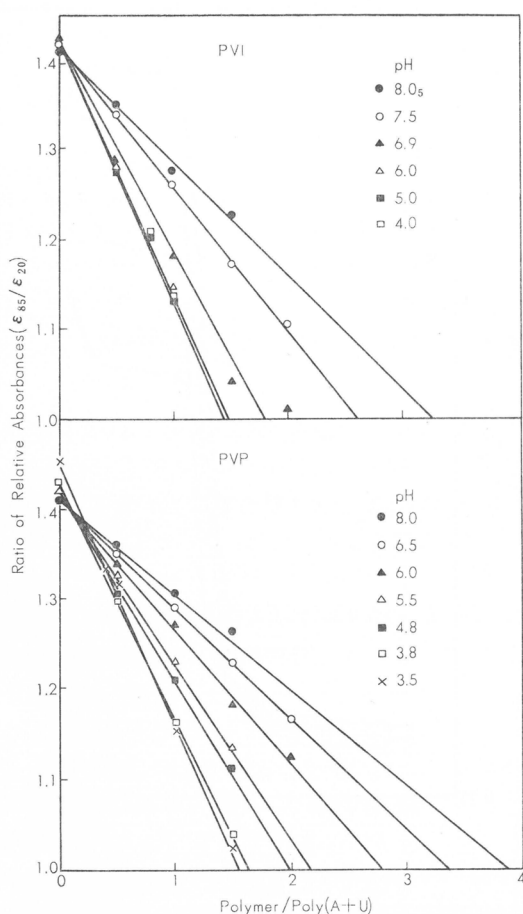
第9図 PVI 共存下の Poly (A+U) の溶解曲線 (pH, 8.05)



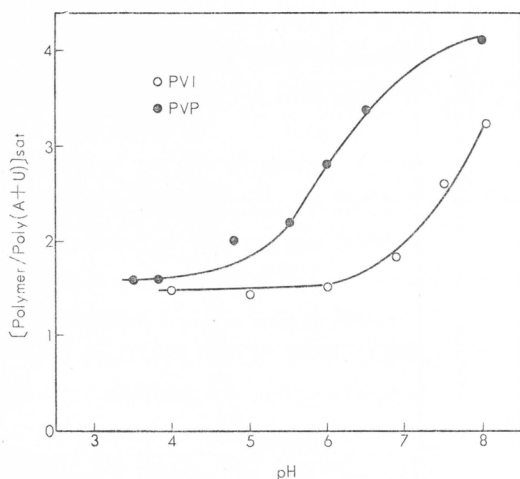
第10図 PVI 共存下の Poly (A+U) の相対溶解曲線 (第8図より)



第11図 PVI 共存下の Poly (A+U) の相対溶解曲線 (第9図より)



第12図 各 pH における PVI および PVP 量と遷移状態の吸光度との関係



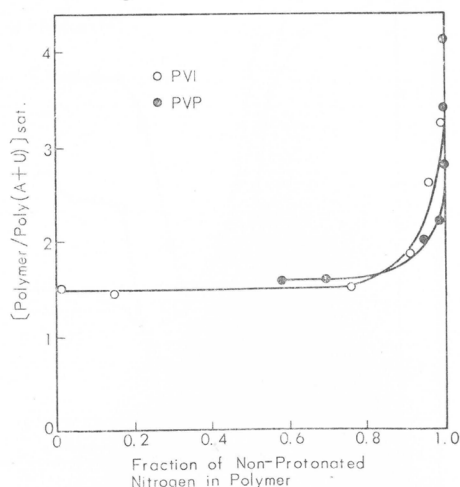
第13図 各 pH における Poly(A+U)の解離抑制に必要な PVI および PVP の量

PVI の複合体の一部が解けて、それぞれ別々になったものであると考えられる。この場合、溶解開始温度も遷移状態がくずれる温度も、PVI 量にはほとんど関係がない。しかし遷移状態における吸光度は PVI 量とともに減少する。PVP を共存させた場合も、同様の結果であった。実験的に遷移状態の吸光度がもとの状態である Poly(A+U) の吸光度と同じになるに必要な PVI の量、すなわち Poly(A+U) の溶解を完全に抑制するに必要な PVI の量を求めることが、PVI が多量になると溶液から遊離するため困難になるので、外挿法によって求めた。

第12図は、PVI および PVP の Poly(A+U) に対する比と遷移状態の吸光度をプロットしたものである。Poly(A+U) の溶解（解離）を完全に抑制するに必要な PVI および PVP の量は、相対吸光度が1の外挿点によって求められ、その量は溶液の pH によって異なる。

第13図は、Poly(A+U) の解離を完全に抑制するに必要な PVI および PVP の量を、溶液の pH に対してプロットしたものである。それらの量は溶液の pH の増加とともに増大する。

Letsinger らは PVI および PVP の N



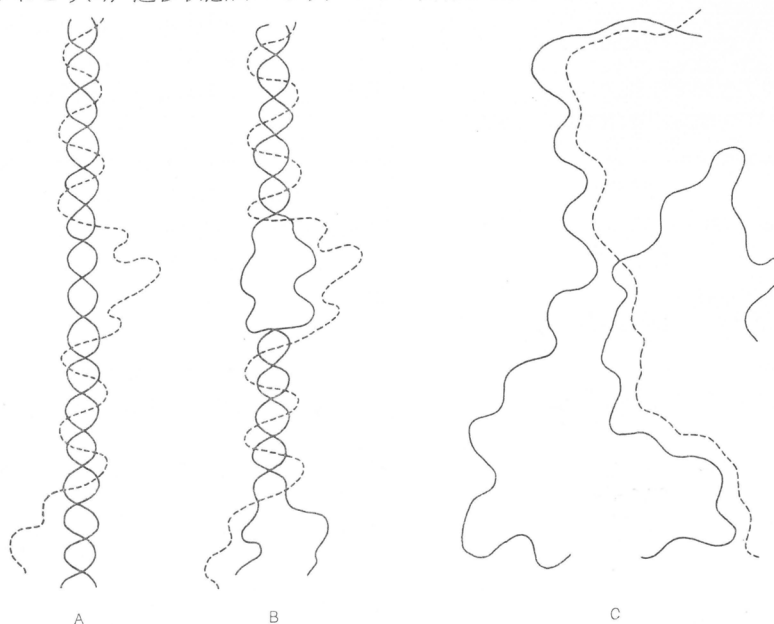
第14図 Poly(A+U)の解離抑制に必要な PVI および PVP の量と、それらの N 原子のプロトン化率の関係

原子のプロトン化率が、溶液の pH によって異なることを見出している^{31,32)}。筆者らは、PVI および PVP のそれぞれ225m μ および254m μ の pH による吸光度の変化から、それらのN原子のプロトン化率を測定し、第14図に示すように、プロトン化率と Poly(A+U) の解離抑制に必要な PVI および PVP の量を求めた。非プロトン化率が約4%以下になると、すなわち、プロトン化率が4%以上になると、Poly(A+U) の解離抑制に必要な PVI および PVP の量はいずれも1.5に収束する。

(iii) 結 論

以上のことから、PVI および PVP は明らかに Poly(A+U) の解離を抑制していることがわかる。抑制を受ける量はそれらの高分子化合物の量とともに増加し、一方、解離抑制に必要な高分子化合物の量はそのN原子のプロトン化率の増加とともに減少し、25%以上になると定量的な量比%で充分となる。

また、Poly(A+U) の構造は、隣接リン酸基の間隔が13Å、溝の巾が7Å である、らせん状であることが、イネ萎縮病ウイルスリボ核酸の構造を基礎にして推論されている^{33,34)}。一方、PVI および PVP の置換基間距離は最大 2.51Å であり、単量体単位 3 個の長さは最大 7.53Å である。この長さは Poly(A+U) における隣接リン酸基の長さより少し長い。したがって、PVI および PVP 鎖の Zig-Zag を考えると、それほど長すぎるものではない。したがって、PVI や PVP のN原子のプロトン化率の増大にしたがって、解離抑制に必要な PVI および PVP の量が減少することから考えて、これらのポリマーは Poly(A+U) のリン酸基と相互作用をし、ゆるやかに Poly(A+U) の溝に沿って、かろうじてそれにはまり込みながら巻きついていると考えられる。そしてプロトン化率が25%以上になると、化学量論的な量比%で充分となると考えられる。また、第8,9,10,11図から、Poly(A+U) が溶解（解離）をはじめる温度が、PVI や PVP の量に関係なくほぼ一定であることと、遷移状態の吸光度が PVI や PVP の量とともに減少することから、第15図に示すように、プロトン化していない PVI または PVP の部分から解離が起こり(A)、遷移状態(B)になり、さらに解離が進んで(C)のようになると考えられる。



第15図 PVI および PVP と Poly(A+U) の相互作用と溶解のモデル
(……は PVI または PVP, —は Poly A および Poly U を示す)

(C)の状態になっても, なお, PVI および PVP は Poly A や Poly U のリン酸基と静電的な相互作用をしている。また, この溶解現象が可逆であることから, これらの高分子化合物は, $\text{PolyA} + \text{PolyU} \longrightarrow \text{Poly(A+U)}$ の複合体形成には影響を与えるものでなく, Poly(A+U) の解離, すなわち, $\text{Poly(A+U)} \longrightarrow \text{Poly A} + \text{Poly U}$ の過程にのみ抑制作用をもっているという興味深い結論を得た。

3. ヌクレオチドの重縮合における保護基, リン酸化剤および縮合剤

ヌクレオチドの重縮合において用いられる保護基, リン酸化剤, 縮合剤としては種々のものが考えられるが, ヌクレオシドやヌクレオチド, また生成するオリゴヌクレオチドは, 酸やアルカリに対して安定であるとはいえないので, それらはオリゴヌクレオチドの全合成過程を考慮して選択されねばならない。保護基は酸やアルカリに対して, また合成条件に耐える程度の結合力を有していれば充分であり, リン酸化剤および縮合剤は, これらの保護基に作用しないものでなければならない。これらの選択は, ヌクレオチドの種類, またそれらの間の関連, あるいは重縮合段階における収率によってなされる。

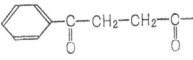
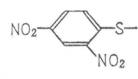
現在までに, オリゴヌクレオチド合成に用いられてきた保護基のうち, 有用と思われるものを選び, その脱離条件とともに第8表に示した。

第8表 オリゴヌクレオチドの合成に用いられる保護基

保護基	構造	位置	脱離条件	文献
アルカリまたは塩基触媒で除去されやすい保護基				
フォルミル		5'-0	pH10.0, 2分で50% pH 9.0, 8分で10%	35) 36)
アセチル		5'-0, 3'-0, 2'-0, N	NH_3/MeOH , 12時間	37, 41, 50, 86, 88)
モノクロロアセチル		5'-0	pH11.0, 1~2分で50% pH 8.0(42°), 2時間	35) 35)
トリクロロアセチル		5'-0	pH 8.2, 1~2分で50%	35)
トリフロロアセチル		5'-0	pH 7.0, 3分で50% pH11.0, <1分	35) 35)
ベンゾイル		5'-0, 3'-0, N	NH_3/MeOH , 20時間 pH11.0, 12時間で50%	42) 35)
トリメチルアセチル (ピバロイル)		5'-0	1N-NaOH(0°), 30分	43)
アニソイル		N	濃 NH_4OH , 48時間 9N NH_4OH , 64分で50%	44) 42)
メトキシカルボニル		5'-0	$\text{NaOCH}_3/\text{MeOH}(5^\circ)$, 5日間	40)
環状カルボニル		2', 3'-0	$\text{NaOCH}_3/\text{MeOH}(50^\circ)$, 1時間	45)
p-トルエンスルホン 酸エステル		5'-0, 2'-0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}/\text{AcNH}_2$ (110°), 30分	46)

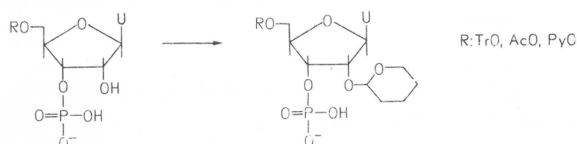
メチルスルホン酸 エステル		3'-0, 2'-0	1N-NaOH/EtOH, 100時間	46)
イソブチロキシカル ボニル		3'-0, 5'-0	0.8N-NaOH/Dioxane(1:1), 30分	147)
酸または酸媒触で除去されやすい保護基				
トリチル		5'-0, N	80% AcOH(100°), 10分で100%	46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53)
モノメトキシトリチ ル		5'-0, N	濃HCl/Et2O, 10分で 100% HCl/CHCl3(5°), 16 時間で100% 80% AcOH, 4時間で 100%	54, 55) 56) 57)
ジメトキシトリチル		5'-0, N	80% AcOH / ジオキ サン (1:1), 1時間	57)
トリメトキシトリチ ル		5'-0, N	80% AcOH, 数分	57)
テトラヒドロピラニ ル		2'-0	80% AcOH, 4時間	58, 59, 60, 61)
α -エトキシエチル		2'-0	5% AcOH, 2時間	62)
イソプロピリデン		2', 3'-0	98%ギ酸, 2時間 80% AcOH, 30分 100% AcOH/1N- H2SO4(4:1), 8 日間	63) 46, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 123)
ベンジリデン		2', 3'-0	10~30% AcOH (70°), 2時間 80% AcOH, 20 時間で20%	62, 69, 70) 71, 72, 73)
p-ジメチルアミノ ベンジリデン		2', 3'-0	80% AcOH, 3.5時間 80% AcOH, 1時間 で50%	61, 74) 35)
p-アニシリデン		2', 3'-0	80% AcOH	76)
p-クロロベンジリデ ン		2', 3'-0	80% AcOH, 72時間で10%	35)
2,4-ジメトキシベン ジリデン		2', 3'-0	80% AcOH, 5分で 52% 80% AcOH(100°), 5分	35, 74)
p-メチルベンジリデ ン		2', 3'-0	80% AcOH, 105時間	35)
オルト脂肪酸の環状 エステル		2', 3'-0	0.01N-HCl(pH2), 30~60分 98%ギ酸, <1分	77, 78) 36)

その他の方法で除去される保護基

ホルミル	$\text{OHC}-$	2'-O, 3'-O, 5'-O	メタノール, 1~28時間	79)
β -ベンゾイルプロピル		3'-O	0.5M $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Py}-\text{AcOH}$ (80:20), 3時間	80)
2,4-ジニトロベンゼンスルフェニル		5'-O, 3'-O, N	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$, 3時間	81, 82)
ボレート	$\text{HO}\cdot\text{B}<$	2', 3'-O	メタノール	83)
アリル	$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}-$	3'-O	$t\text{-BuOK}/\text{DMSO}$	84, 85)
プロペニル	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2-$	3'-O	$\text{KMnO}_4, \text{NaOH}$	84, 85)

3.1 2' および 3'-OH の保護基

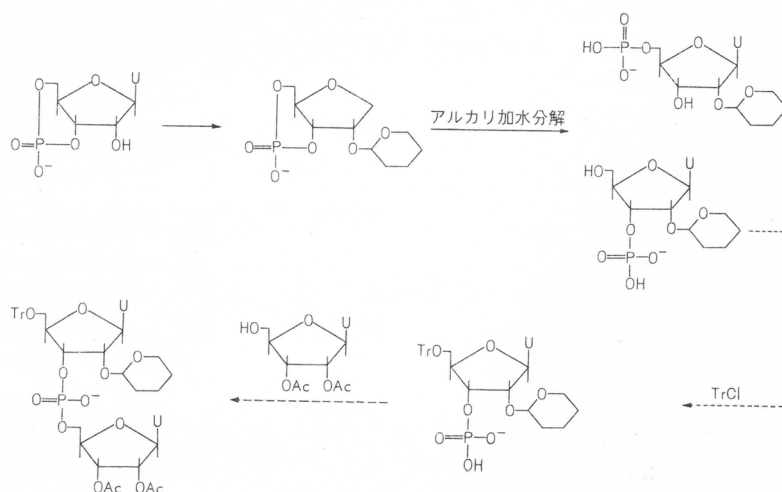
第8表に示されているように、アセチル、ベンゾイル、トリチル、ピラニルなどが主として2'または3'-OHの保護に用いられる。デオキシリボヌクレオシドの場合には問題はないが、リボヌクレオシドの場合には、2'-OHと3'-OHに対する選択的付加は現在のところ化学的には成功していないので、2'-OHの保護を特別に考えねばならない。2'-OH基の保護の例として、ヌクレオシド-3'-リン酸のピラニル化がある^{58, 60)}。しかしこの場合、ピラニル基の脱離に



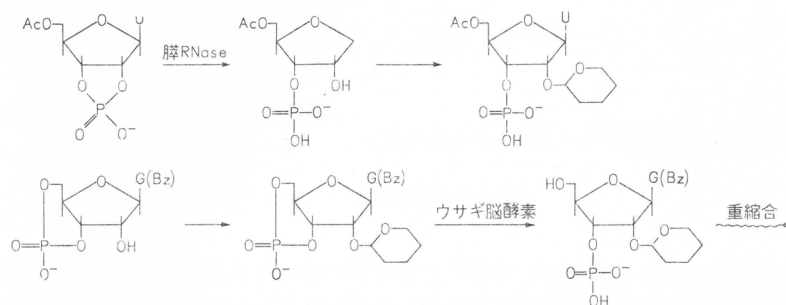
際し、脱離剤の酸によってリン酸エステルのヌクレオシド間の移動反応が少し認められる^{57, 58)}。

2'-OHはアセチル化が容易に行なわれるので、この方法も有用である。しかし、安定性が劣る。ことに、隣接している3'-OHがそのまま存在すると、pHが7.5以上になると容易に脱アセチルする。

次に示すように、環状リン酸エステルは、その加水分解において異性体を生ずるので、この



加水分解を酵素を用いて行ない、選択的に 2'-OH を保護したヌクレオシド-3'-リン酸を得る方法がある^{58,75)}。すなわち、2'-3' または 3'-5' 環状リン酸エステルを用いて、2'-OH を保護し



たヌクレオチドを酵素を利用して得ることができる。

2'-OH および 3'-OH を同時に保護する場合にはアセタールまたはケタールなどにすることがある。2',3'-O ベンジリデンアデノシンの場合、ベンジルプロトンが *exo* 型 ($\tau=4.42$) ということが報告されている⁷³⁾。オルト脂肪酸の環状エステルの場合、加水分解において 2' または 3' のホルメートを經由する^{78,89)}。したがって、この場合、5'-OH との転位がおこり収率は低下する。

3.2 5'-OH の保護基

トリチルおよびその誘導体やピバロイルは、第 1 級アルコールである 5'-OH をほぼ選択的に保護する。しかし、塩基部分にアミノ基がある場合、これらと反応するので、反応性や安定性の違いを利用して選択的な付加を行なわせる。

3.3 塩基部分の保護基

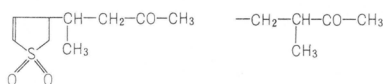
アデノシンにおいては 6-NH₂、シチジンにおいては 4-NH₂、グアノシンにおいては 2-NH₂ の保護をしなければならない場合が多い。一般的に、アセチルやトリチルが用いられる。また、特別の場合であるが、テトラアルキルアンモニウム塩にして保護することがある^{87,90)}。

3.4 リン酸基の保護

リン酸基もまた、場合によっては保護することが必要である。後述するように、リン酸化の試薬は、一般に副反応を防止するためにあらかじめ保護された形のものを、重縮合反応において用いるのである。現在、もっぱらシアノエチル基が用いられている。これは、



でアルカリで脱離するが、この他に

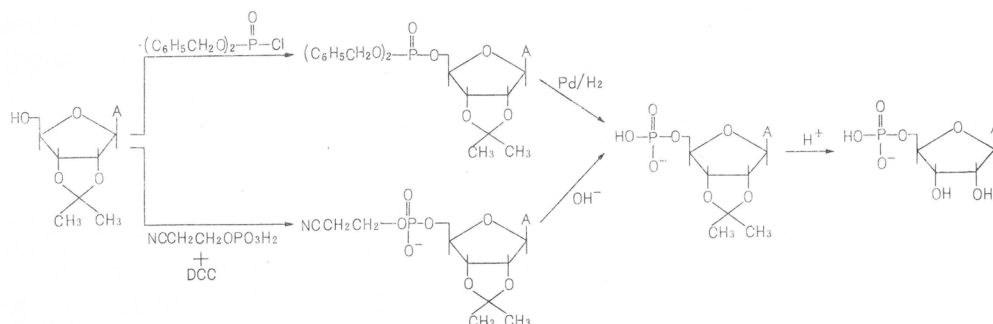


などが用いられる⁹¹⁾。一方、ベンズヒドリル、*p*-クロロベンズヒドリル⁹²⁾ や *tert*-ブチル⁹⁵⁾ などの酸によって脱離するものも用いられる。また、接触還元で脱離されるベンジル⁹³⁾、 β, β, β -トリクロロエチル⁹⁴⁾、エチルチオ⁹⁵⁾なども用いられる。

3.5 リン酸化剤

リン酸化の例を次頁に示した。これは、ヌクレオシドをリン酸化して、アデノシン-5'-リン酸を合成する例を示したものである。

ヌクレオシドのリン酸化剤に関しては、反応性が大であること、ヌクレオシドと反応後リン酸化剤の保護基のみが除去され得ること、反応にある程度の選択性を有していること、リン酸

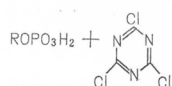


化剤がある程度安定性をもち取得しやすいことなどの諸条件が満たされることが望ましい。

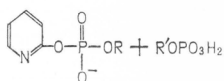
リン酸化剤は、酸ハライド型、酸無水物型、イミドイルリン酸型の3つに大別できる。第9表に、現在、ヌクレオシドのリン酸化に比較的多く用いられているリン酸化剤を示す。

第9表 ヌクレオチド合成に多用されているリン酸化剤

	特 徴	文 献
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{Cl}$	活性大, 白金還元による脱フェニル	101, 102, 103, 104)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{Cl}$	活性上に比較してやや小さい グアノシンには不適	69, 105, 106, 107, 108)
$(p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{Cl}$	保護基脱離が容易	110, 111, 112)
$(\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{P}(=\text{O})\text{Br})_2$	モルホリノ基が弱酸性で容易に脱離	113, 114)
$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$	//	115)
$(\text{HPO}_3)_n$	取扱いが簡単, 酸に安定な ヌクレオシドのリン酸化	116, 117)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{H})-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	ピロリン酸化ができる ジエステル結合をそのまま利用できる	118, 119, 120)
$(\text{P}(\text{NO}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{PNO}_2)_2$	非常に活性, ニトロフェル基の脱離や や困難, 但し diesterase がこれに用 いられる	112, 121, 122, 123, 124, 125)
$\text{Cl}-\text{P}(=\text{O})(\text{Cl})-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{Cl})_2$	活性が大	126, 127, 128, 129)
$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{P}(=\text{O})\text{Cl}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	ピロリン酸化ができる 保護基が容易に脱離する	130)
$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{O PO}_3\text{H}_2 + \text{DCC}$	最も一般的なリン酸化剤	99)
$\text{ROPO}_3\text{H}_2 + \text{Cl}_3\text{CCN}$	おだやかなリン酸化剤	109, 131)
$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{DCC}$	簡便リン酸化剤, 酸性大	108, 132, 133)



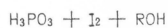
中間体を利用できる 134)



使用が便利である 135)



リン酸の活性化を利用したリン酸化剤 97, 136, 137, 138)

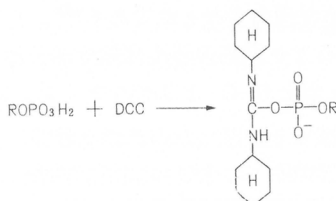


精製分離がやや困難 139)

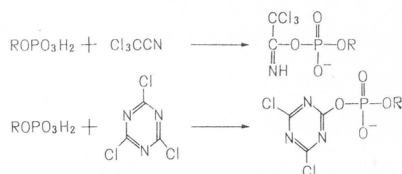


特殊なリン酸化剤 140)

最近では、これらのうち、リン酸無水物の合成に用いられていたジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)⁹⁶⁾ がヌクレオシドのリン酸化に利用され^{97, 98)}, さらにモノエステルリン酸と DCC によるヌクレオチドの合成^{99, 100)} やオリゴヌクレオチドの合成⁹³⁾ が行なわれて、この方法が最も一般的なものとなった。



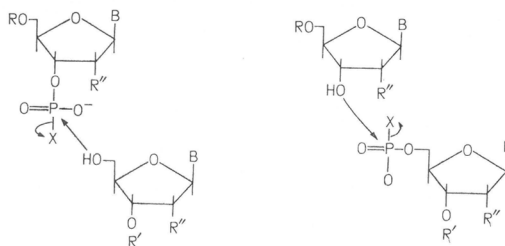
また、これと同じように、



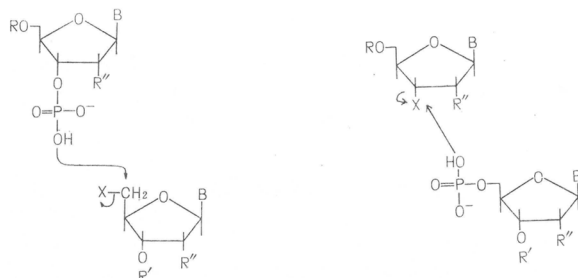
などがあるが、いずれもイミドエステル型の間体を経る。したがって、第9表にもあるように、これが単離できる場合、単離されたイミドエステルをリン酸化剤として用いることもある。

3.6 縮合剤

ヌクレオチドの重縮合、すなわち、ヌクレオチドのリン酸エステル結合を行なうには、原理的に2つの方法がある。しかし、そのほとんどは次に示すように、ヌクレオチドのリン酸基を何らかの方法で活性化させて、このリン原子に付加させようとするヌクレオシドまたはヌクレオチドの OH 基を攻撃させる方法である。この方法では



生成したジエステル結合に残る酸素原子は OH の方の酸素である。これに対して, ほとんど用いられていないが, 次のような, OH 側の炭素原子をリン酸基の求核置換反応を起こさせやすい状態にして結合させる方法がある。この場合, ジエステル結合に残る酸素原子はリン酸基の酸素である。



前者の方法, すなわち, ヌクレオチドのリン酸基を活性化させて, 付加させようとするヌクレオチドあるいはヌクレオチドの OH 基を攻撃させる方法におけるリン酸基の活性化は, いずれも中間体として, リン酸基と縮合剤の付加化合物を経由するか, またはピロリン酸型やトリメタリン酸型のリン酸基の無水物を経由するものである¹³⁸⁾。

第10表に, よく用いられているリン酸基の活性化縮合剤を示した。この比較は, いずれも, 3'-O- アセチルチミジン-5'-リン酸と 5'-O- トリチルチミジンの縮合について行なったものである。

第10表 リン酸基の活性化縮合剤

活性化縮合剤	反応時間(日)	収率(%)	文 献
	2 8	66 90	141) 138)
p-CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·SO ₂ Cl	1/4	78	138)
(C ₆ H ₅ O) ₂ P(=O)Cl	1/6	74	137, 142)
(p-CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·N) ₂ =C	2	60	137)
(iso-Pr-N) ₂ =C	2	50	137)
	3	67	138)
C ₂ H ₅ O-C≡CH	4	~0	138)
DMF + COCl ₂	2	40	138)
DMF + SOCl ₂	3.5	48	143)
(CH ₃) ₃ ·C ₆ H ₂ ·SO ₂ Cl	6	90	138)
(NO ₂) ₃ ·C ₆ H ₂ ·Cl	2	76	144)

$\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CN}$	1	44	145)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COCl}$	7	44	38)
$(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_2\text{Cl}$	2	62	146)

活性化縮合剤としては、DCCが水分に対しても変化が遅く、また副反応が少なく温和な条件で用いられ、同時に、反応後の生成物の分離も容易であるので、一般的によく用いられるのであるが、強アミンが存在すると反応性が小さくなる。一般に、ヌクレオチドの重縮合においては、ピリジンやDMFのようなアミンを含みやすい溶媒が用いられるので、この場合、それらの精製に注意をしなければならない。この欠点を補なうためにイオン交換樹脂を併用することもある。

強アミンに影響されずに反応性が非常に高いものに各種のクロライドがあるが、塩化トシルの場合にはトシル化反応が副生し、また、ジフェニルホスホクロリデートの場合にはピロリン酸が副生し、塩化スルホニル系のものを用いると若干スルホニル化がおこる。しかしながら、縮合反応の時間が短くてすむのでしばしば用いられる。酸によって比較的容易に脱離するような保護基の場合、例えば、ジ-p-メトキシトリチル基でアミノ基を保護されたデオキシングアノシンの重縮合の場合、かえってこれらを用いて短時間に反応をすませる方が、DCCを用いるよりも全反応収率がよい¹⁷²⁾。

これらの活性化縮合剤において問題になるのは、活性リン酸基のH-O-基に対する付加の選択性である。この問題は、現在、立体的なものによると考えられている。例えば、DCCや塩化チオニルを用いた場合には、OH基への攻撃は5'-OHの他に3'-OHにもおこるが、メジチレンスルホニルクロリドを用いた場合には、ほぼ選択的に5'-OHにおこる¹⁷²⁾。さらに、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホニルクロリドを用いた場合、完全に選択的で、塩基およびOH基のスルホニル化の副反応まで、ほぼ完全に防止することができる¹⁴⁶⁾。第11表にそれを示した。

第11表 スルホニル化反応(副反応)の量

時間	TPS	TsCl	Mes SO ₂ Cl
5	0.5	36	25
12	5	55	42
24	9	74	58
192	36	95	87

2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホニルクロリドを用いた場合、メジチレンスルホニルクロリドを用いた場合よりも、縮合速度は小さいが、ある時間反応が進行すると、副反応が起こらないためにかえって結果的に目的とする縮合物の収率が增大することになる。

活性炭素にリン酸の求核的攻撃を行なわす後者の方法は、ハロゲノヌクレオシドの合成が比較的困難であり、また、無水ヌクレオシドにリン酸エステルを反応させてリン酸の導入も行なわれたが、リン酸アニオンの求核性が小さいのと、エステル導入の選択性という点においてもほとんど用いられていない^{148,149,150,151)}。

4. ヌクレオチドの逐次付加型重縮合

非反覆オリゴヌクレオチド、すなわち sequence をもったオリゴヌクレオチドを合成する方法として次の方法がとられている。

～5 倍量用いられる。第12表¹⁵⁷⁾，第13表¹⁴⁶⁾ にそれらの一例を示した。

第12表 TTC を Sequence にもったオリゴヌクレオチドの合成条件

オリゴマー	付加ヌクレオチド	比	収率(%)
TpT	pC	1: 2	82
TpT	pT	1: 9	79
TpTpCpTpTpCpT	pT	1: 39	73
TpTpCpTpTpCpTpT	pC	1: 84	75
TpTpCpTpTpCpTpTpCpT	pT	1: 184	70
TpTpCpTpTpCpTpTpCpTpT	pC	1: 224	56

第13表 (Ac)Cp と U(Bz)₂ の縮合

縮合剤 トリイソプロピルベンゼン スルホニルクロリド (UC(Bz) ₂ に対する比)	収 率(%)					
	(Ac)Cp : U(Bz) ₂ = 1 : 1			(Ac)Cp : U(Bz) ₂ = 2 : 1		
	反応時間(時間)			反応時間(時間)		
	1	5	28	1	5	35
1.0	14	35	46	24	37	43
1.5	26	65	77	66	84	83
2.0	83	72	85	79	88	83

これらの逐次付加において，付加するヌクレオシドの種類をかえれば，目的とする sequence をもった各種のオリゴヌクレオチドを得ることができる（第4表）。

リボヌクレオチドの場合，一般に 3'→5' ホスホジエステルと 2'→5' ホスホジエステルの分離が困難であるので，あらかじめ 2'-OH 基の保護を必要とする¹⁵⁸⁾。2'-OH 基を保護しない場合には，リン酸基の活性化に際して 2',3' 環状リン酸エステルが生成する¹⁵⁹⁾。また，2'-OH 基の保護基を脱離する際に，酸性が強すぎると 3'→5' から 2'→5' にエステル転移を起こす場合がある^{57,160)}。アセチル基もまたピリジン中で移動をして，2'-アセチル : 3'-アセチル = 1 : 1.63 の平衡組成になる⁸⁸⁾。一般に，ポリリボヌクレオチドはアルカリによって容易に加水分解されるので，保護基に関しては充分考慮されねばならない。

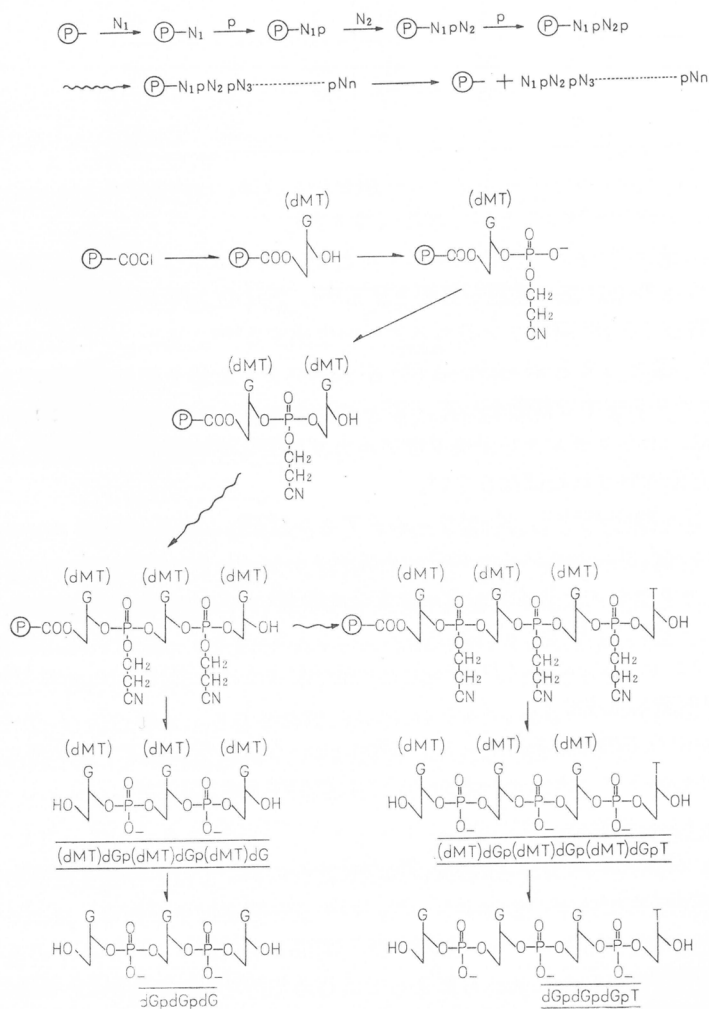
例えば，2'-ピラニルウリジル酸^{158,159,161)}，2'-ピラニルグアニル酸¹⁶²⁾，2',5'-ジトリルメチルウリジル酸⁷⁵⁾，グアノシン-2',3'-エトキシメチリデン+アデノシン-3'-リン酸⁸⁹⁾，3'-ウリジル酸⁸⁹⁾，グアノシン-2',3'-エトキシメチリデン+3'-シチジル酸¹⁶³⁾ から，それぞれ，UpU，GpU，UpU，UpA，(Up)₅U，UpG，CpA などが合成された。こうした3'-ヌクレオチドは，通常 2',3'¹⁶⁴⁾または 3',5' 環状ヌクレオチドから，それぞれ 3.1 で述べたように，脾臓 RNase^{166,167)} やウサギ脳酵素¹⁶¹⁾ によって開環し合成する。

こうした方法でリボヌクレオシドの保護を行なって，Khorana らは20種の基本アミノ酸に対応するコードを決定するためのトリリボヌクレオシドジリン酸64種を合成した⁴²⁾。

4.2 ポリマー担持体を用いる逐次付加型重縮合

さきにも述べたように，ヌクレオチドの均一系逐次付加型重縮合においては，中間生成物の精製がオリゴヌクレオチドの全収率に大きく影響するので，この点を容易にするため，Merri-field¹⁵²⁾ がポリペプチドの合成に行なったポリマー担持体法と同様の手法がヌクレオチドの重縮合に用いられている。この方法は，Letsinger らによってはじめに行なわれたもので，スチレンのポブコーンポリマーにジフェニルカルバミン酸クロリドを反応させて，ポリマーに-CO OH基を導入してポリマー担持体として，シチジンの塩基部分の NH₂ 基を結合させて，シチジ

ンを末端単位とするオリゴヌクレオチドの合成を行なった^{168,169,170}。さらに、ヌクレオシドの 5'-OH 基をポリマー担持体に結合させることをチミジンで検討した¹⁷¹。筆者らはポリマー担持体に検討を加え、すべてのヌクレオシドの 5'-OH 基を選択的にポリマー担持体に結合させることにより、任意のヌクレオシドをオリゴマー末端におき得ることを見出し、均一系では、かなり困難なデオキシグアノシンの重縮合を行なった^{172,173}。また、ヌクレオシド-5'-リン酸を、アミノ基をもつポリマー担持体に、ホスホルアミデート結合させて担持する方法が Blackburn らによって研究された¹⁷⁷。この場合、ポリマー担持体から生成オリゴマーを分離するのに、やや苛酷ともいえる酸性の条件を必要とするので、グアノシンを含むオリゴマー合成には適さないと思われる。一方、Melby ら¹⁷⁴、Hayatsu ら¹⁷⁵ によってモノ-p-メトキシトリチル基を含むポリマー担持体の検討がなされた。さらに、アクリロニトリル-アクリル酸、2,3-ジメチルブタジエン-ビニル安息香酸、酢酸ビニル-塩化ビニルの共重合体や、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニルなどをポリマー担持体として、オリゴヌクレオチドの合成を試みた¹⁷⁶。ポリマー担持体を用いて行なうオリゴヌクレオチド合成の原理を次に示す。



第17図 ポリマー担持体を用いた dGpdGpdG および dGpdGpdGpT の合成経路

この方法によって、核酸が自動的に合成されるのも、もはや時間の問題と考えられる。

次に、筆者らの行なった研究実験を中心に、この方法を詳しく述べる。第17図は、均一法では合成のやや困難な dGpdGpdG (d-GpGpG) および dGpdGpdGpT (d-GpGpGpT) の合成経路を示したものである。

(i) ポリマー担持体

この合成に用いたポリマー担持体の組成を第14表に例示する。これらの混合物を少量のポブコーンポリマー片と0.5mgのBPOとともに、窒素置換を行なって50~60°で3日間放置しポリマーを得る。これをベンゼンで充分洗滌し、エーテルで

第14表 ポリマー担持体組成

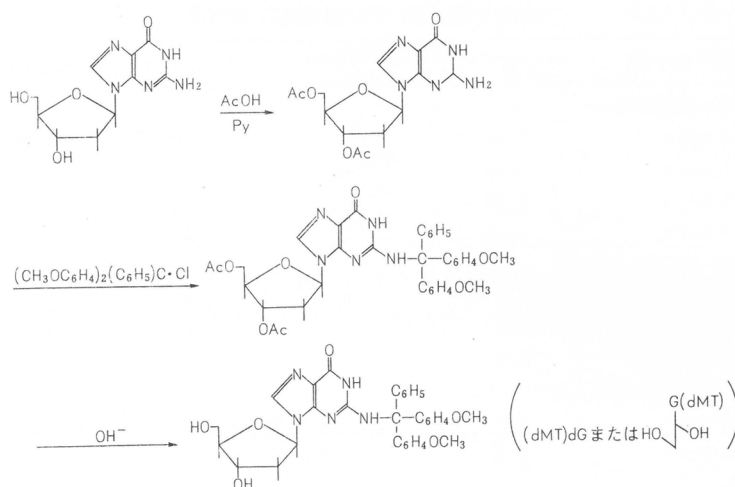
	P-80-12	P-50-10	P-15-10
スチレン	57.5	57.5	57.5
p-ジビニルベンゼン	0.064	0.040	0.012
p-ビニル安息香酸	6.90	6.35	6.35 mmol

再び洗滌し、粉碎後乾燥する。5.79 μ , 5.92 μ に赤外の特性吸収がある。

これを一夜、塩化チオニル(10g/100ml ベンゼン)と還流下に反応させた後、ベンゼンおよびエーテルで洗滌する。5.65 μ , 5.75 μ にカルボニルに帰属する特性吸収を示す。後述するが、このポリマー担持体は、架橋度が高いほどピリジンに対する膨潤度が小であり、そのためヌクレオシドの付加反応性が小となるが、逆に付加の選択性(この場合、5'-OH 位への付加)は大となる。

(ii) ジ-p-メトキシトリチルデオキシングアノシン

デオキシングアノシンは塩基部分の NH₂ 基の保護をする必要がある。これは次の方法¹⁵⁵⁾ で合成した。



(iii) ポリマー担持体へのヌクレオシドの付加

ポリマー担持体へのヌクレオシドの付加は、主としてグアノシンを用いて、第15表のような

第15表 ポリマー担持体へのヌクレオシドの付加

(P-COCl) (g)	ヌクレオシド (g)	ピリジン (ml)	反応時間 (hr)	付加したヌクレオシド (g) (mmol/g.pol)
P-80-12	4.56	50	12	0.410 0.11
& (dMT)dG	4.00	50	24	0.855 0.23
	3.42	40	48	1.395 0.44
P-50-10	1.28	25	48	0.120 0.23
& (dMT)dG	1.28	40	48	0.129 0.25
	1.28	40	72	0.118 0.22
P-15-10	1.28	40	48	0.180 0.34
& (dMT)dG				
P-80-12	0.01	1	12	0.0012 0.5
& T				
P-80-12	0.02	2	12	0.0029 0.3
& 5' (Tr)dC				

条件で無水ピリジン中で行なった。ポリマー担持体 1g 当り約 1mmol の COCl 基を含むので、2 日間で約 25~35% が付加される。付加後、残っている COCl 基をメタノールと 12 時間攪拌してメチルエステルとし、洗滌汙過する。このものは、 5.9μ にエステルの吸収を有する。洗滌はソックスレー抽出器で、ヌクレオシドの溶出の認められぬ点まで行なうこともある。この場合、付加したヌクレオシドの量はポリマーの重量増加によって算出でき、この価は、メタノール抽出後エーテルで回収できる未反応のヌクレオシドの量から算出される価と一致する。(dMT) dG の場合、付加は約 48 時間で充分である。

付加の速度は、ポリマー担持体の架橋度が大きいと、ピリジンに対する膨潤性が小さくなり、比較的小となる。また、(dMT) dG の付加速度は、T や 5' (Tr) dC より小さい。

ヌクレオシドの 5'-OH と 3'-OH の付加の選択性は、架橋度が小さくなると減少し、P-15-10 のポリマー担持体の場合には、約 15% が 3'-OH に付加する。

(iv) リン酸化反応

ポリマー担持体に担持されたヌクレオシドの 3'-OH 基のリン酸化は、 β -シアノエチルリン酸を用いて、DCC または塩化メジチレンスルホニルで無水ピリジン中で行なった。これらの結果の一部を第 16 表に示す。

第 16 表 リン酸化反応

反 応 時 間	dGp	吸光度 (260m μ) pdG	dGd	dGp/(dGp+dG)
P-80-12(DCC)				
4 days	2.61	0	4.20	0.38
7 days	2.49	0	2.07	0.55
8 days	2.34	0	1.80	0.57
9 days	3.60	0	2.56	0.59
P-50-10(Mes, SO_2Cl)				
12 hrs	1.3	0	2.0	0.39
24 hrs	2.6	0	2.5	0.51
50 hrs	4.2	0	0	1.00
P-15-10(Mes, SO_2Cl)				
12 hrs	1.3	0.2	1.6	0.45
24 hrs	3.0	0.6	1.0	0.75
36 hrs	3.8	0.7	0	1.00

DCC を用いる場合には、あらかじめ、リン酸化しようとするヌクレオシドの 15 倍程度の DCC と 5 倍程度の β -シアノエチルリン酸を無水ピリジン中で約 10 時間反応させた後、ポリマー担持体に担持されているヌクレオシドを入れる。リン酸化速度は比較的小さく、7 日後、収率がほぼ飽和して 60% になった。一方、塩化メジチレンスルホニルを用いる場合には、リン酸化しようとするヌクレオシドの 8 倍程度の塩化メジチレンスルホニルと 4 倍程度の β -シアノエチルリン酸を、ポリマー担持体に担持されたヌクレオシドと無水ピリジン中で同時に反応させる。リン酸化速度は大きく、約 50 時間でリン酸化は完結するが、少量の保護基が脱離する。

リン酸化の速度は、反応中、微量のポリマー担持体を取り出し、2M-NaOH, EtOH, ジオキサン (1:2:2v/v) の混合液で 5 時間処理し、Dowex 50 (ピリジン型) のイオン交換樹脂で汚液を中和する。さらに、この汚液を濃縮して 80% AcOH で 5 時間処理して保護基を脱離する。次に、減圧下に溶媒を取り除き、 NH_4OH でアルカリ性水溶液とし、不溶のジ-p-メトキシトリチルカルビノールなどの有機物を汙過によって除く。これを再び濃縮して、ペーパークロマトグラム法を用いて、生成物の収量をスポットの紫外吸光度から算出する。Whatman 3M を

用いた下降法による R_f は次の通りであった。

Solvent A (イソプロパノール—濃アンモニア—水 = 7 : 1 : 2)

$dG=0.37\sim0.46$, $dGp=0.03\sim0.11$,

Solvent C (エタノール—1 M酢酸ソーダ (pH, 7.2) = 7 : 3)

$dG=0.62\sim0.64$, $dGp=0.46\sim0.49$, $pdG=0.37\sim0.39$

一方、汙紙電気泳動法によっても、生成物の確認や同定を行なう。

第16表において、少量の pdG が生成しているのは、最初において、ヌクレオシドのポリマー担持体への付加が、 $3'-OH$ の位置で行なわれていることを示すものである。

(v) リン酸基の活性化と 2 回目のヌクレオシドの付加

(iv)によってリン酸化したヌクレオシドを担持したポリマー担持体を十分に乾燥して、この約 4g を無水ピリジン中で約 2.2g の塩化メジチレンスルホニルと 24 時間反応させる。静置後、上澄液を傾瀉によって取り除き、さらに無水ピリジンで洗滌する。洗滌後、ピリジン 30ml を加え、約 2.2g の (dMT)dG を加え 2 回目のヌクレオシドの付加を行なった。結果を第17表に例示する。付加反応は 24 時間後から徐々に進行し、60 時間後にはほぼ完結した。反応後、メタノールを加え、3 時間後に汙別し、メタノール、エーテルで充分洗滌後に乾燥する。

第17表 2 回目のヌクレオシドの付加

反応時間	吸光度比 (260m μ)	
	$dGpdG/dGp$	$dGpdG/dG$
24 hrs	0	0
36 hrs	0.23	0.30
48 hrs	0.43	0.51
60 hrs	1.12	1.10

この付加の速度の測定も (iv)において述べたような方法で、すべてのヌクレオチドをポリマー担持体から脱離して、さらに保護基を脱離して行なう。Solvent A を用いた場合、 $dGpdG$ の R_f は 0.06–0.09 である。

リン酸基の活性化剤として塩化メジチレンスルホニルを用いたのであるが、この場合も、選択的な OH の付加が起こり、その位置は $5'-OH$ である。

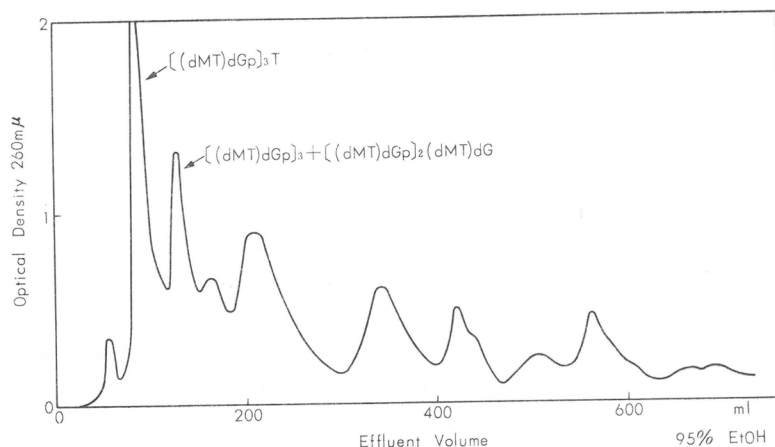
このような方法で、リン酸化とヌクレオシドの付加を繰り返し行なって、オリゴヌクレオチドを合成してゆく。

(vi) オリゴヌクレオチドのポリマー担持体からの分離精製

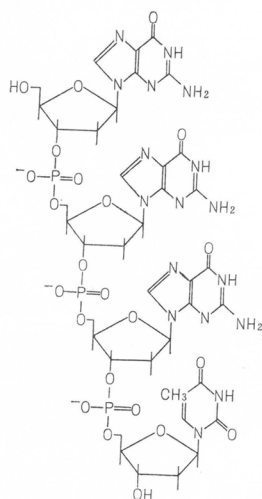
ポリマー担持体からヌクレオチドを分離するには、上述のように 2M-NaOH, EtOH, ジオキサン (1 : 2 : 2) を作用させる。この場合、ジオキサンを用いることは、保護基の分離を防止するうえに効果的である。約 12 時間で、ヌクレオチドは完全に分離する。これを汙過し、ポリマー担持体をエタノールで充分洗滌し、吸着しているヌクレオチドを完全に取り出す。この汉液を Dowex 50 (ピリジニウム型) で処理し中和する。

これを濃縮して、ゲルカラムによって生成物の分離精製を行なう。ここに示すものは、グアノシンがジ-p-メトキシトリチルで保護されたものである。水に不溶のため、有機溶剤用のゲルカラム (Sephadex LH 20) を用いた。第18図は、ポリマー担持体法で $dGpdGpdGpT$ の合成を行なった時の、保護基をもった $dGpdGpdGpT$ のゲルカラム (LH-20) による精製の例である。リン酸化や付加の不完全さによる、より低い重合度のオリゴヌクレオチドも分離される。目的とするオリゴヌクレオチドの溶出部分を濃縮し、エーテルにて沈澱させ乾燥する。

得られたオリゴヌクレオチド誘導体は、この場合、80%の AcOH で処理し、保護基を脱離



第18図 ゲルカラム(Sephadex LH20)による $[(\text{dMT})\text{dGp}]_3\text{T}$ の分離精製



第19図 dGpdGpdGpT

して、汙別した後 Sephadex G 型のゲルカラムや、DEAE セルローズなどのイオン交換セルローズ系のカラムによって分離後、凍結乾燥によって目的とするオリゴヌクレオチドを得る。

有機溶剤用ゲルカラムは水溶液用ゲルカラムやイオン交換セルローズカラムに比較して容量が小さいので、直接オリゴヌクレオチドを得る場合には、保護基を先に脱離してから、それらのカラムを用いて分離精製を行なう。

このようにして第19図に示すような dGpdGpdGpT を得る。第18表, 第19表, 第20表にそれぞれ, この合成過程によって合成されたオリゴヌクレオチド類の分析値および物性値を示す。

このようにして得られるオリゴヌクレオチドの分析法に, 酵素を用いて行なう方法がある。例えば, 第20図に示すように, Venom Phosphodiesterase (蛇毒ホスホジエステラーゼ) で分解すると, dGpdGpdG は 1 量の dG と 2 量の pdG に分解し, dGpdGpdGpT は 1 量の dG と 2 量の pdG と 1 量の pT に分解する。また, Sp^-

第18表 合成されたオリゴヌクレオチドの誘導体の分析値

		理 論 値			分 析 値		
		C	H	N	C	H	N
$(\text{dMT})\text{dGp}(\text{dMT})\text{dG}$	free acid	62.08	5.00	11.67	62.93	5.56	11.66
	mono-hydrate	61.13	5.10	11.51			
	pyridinium	62.80	5.21	12.37			
$[(\text{dMT})\text{dGp}]_2(\text{dMT})\text{dG}$	free acid	61.01	4.90	11.48	60.50	5.01	11.29
	mono-hydrate	60.42	4.96	11.36			
	di-hydrate	59.84	5.02	11.26			
$[(\text{dMT})\text{dGp}]_3\text{T}$	free acid	57.97	4.78	11.16	57.00	4.91	10.83
	di-hydrate	57.01	4.88	10.97			
	tri-hydrate	56.54	4.93	10.88			

第19表 合成されたオリゴヌクレオチド誘導体の物性値

	(dMT)dGp	(dMT)dGp (dMT)dG	$[(dMT) dGp]_2(dMT)dG$	$[(dMT)dGp]_3T$
UV in Ethanol				
λ_{max}	276m μ (16600)	278m μ (36100)	278m μ (55000)	277m μ (60000)
		262m μ (38200)	263m μ (56200)	260m μ (61200)
	234m μ (25500)	235m μ (51900)	237m μ (78400)	232m μ (83000)
λ_{min}	270m μ (16000)	273m μ (35100)	274m μ (51700)	270m μ (59200)
		250m μ (35400)	252m μ (53400)	250m μ (59000)
	225m μ (24500)	226m μ (48800)	225m μ (70900)	
Rf in Solvent A				
	0.88	0.91	0.75-0.78	0.48-0.51

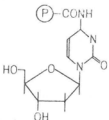
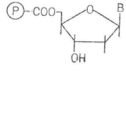
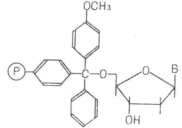
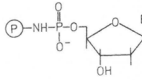
第20表 合成されたオリゴヌクレオチドの物性値

	dGpdG	dGpdGpdG	dGpdGpdGpT
UV in Water			
λ_{max}	254m μ (18400)	255m μ (23900)	263m μ (30000)
λ_{min}	226m μ (7500)	224m μ (10100)	230m μ (18900)
$\lambda_{shoul.}$	270m μ	268m μ	240m μ
Electrophoretic Mobility in pH8 Phosphate Buffer (pdG=1.0)			
	0.39-0.41	0.15	0.11-0.12

leen phosphodiesterase (脾臓ホスホジエステラーゼ) で分解すると, dGpdGpdGpT は3量の dGp と1量の T に分解される。実験の結果は理論値と実験誤差の範囲内で一致した。

この方法によって, オリゴヌクレオチドの重合度がはっきりと示され, 同時に, ヌクレオン

第21表 ポリマー担持体を用いたオリゴヌクレオチドの合成例

P-COCl				OCH_3 $\text{P}-\phi-\text{C}-\text{C}$ ϕ		P-NH_2	
St-DVB ¹⁷⁰⁾	St-DVB ^{172,173)}	AN-AA ¹⁷⁶⁾	DMBD-VBA ¹⁷⁶⁾	St ⁷⁴⁾	St ¹⁷⁵⁾	St ¹⁷⁷⁾	
6'-NH ₂	5'-OH	5'-OH	5'-OH	5'-OH	5'-OH	5'-リン酸	
d(CT) 77% (55)	(TT) 82% (80)	(TT) 72%	(TT) 68%	(TT) 54% (TTT)38%	(TT) 96% d(TC) 88% d(TG) 94% (TTT)84%	p(TT) 40% p(TTT)5%	
d(CTT) 34% (18)	d(TA) 70% (64)						
d(CTTT)15% (8)	d(TC) 72% (60)						
d(CTA) 26%	(TTT) 56% (40)						
	d(GG) 60% (48)						
	d(GGG) 22% (7)						
	d(GGGG) 7%						
	d(GGGT) 18%						
P-CO-NH  P-COO  OCH_3  P-NH 				6'-NH ₂ ¹⁷⁰⁾	5'-OH ^{172,173,176)}	5'-OH ^{174,176)}	5'-リン酸 ¹⁷⁷⁾

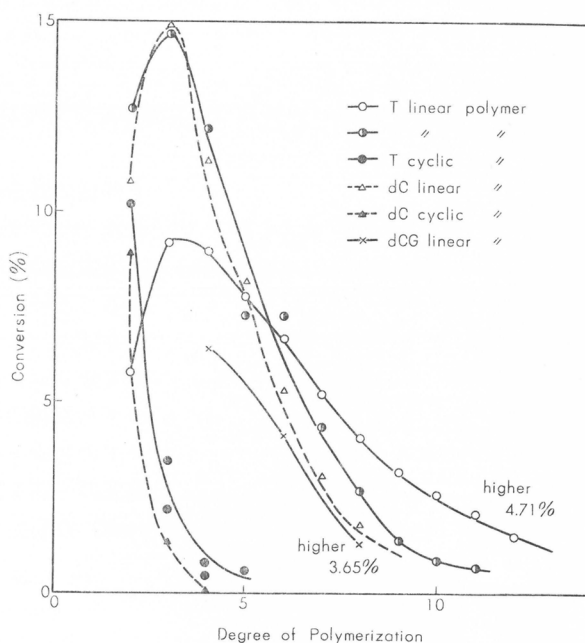
(%)は全収率を示す。()内の数字は均一系逐次付加型重縮合による収率)

フェートジエステル、環状オリゴスクレオチド、ピロホスフェートなどが副生する。これを防止するために、モノスクレオチドの濃度を増大したり、連鎖末端剤 (chain terminator) として反応する OH 基を保護したスクレオチドを共存させたりなどして、オリゴスクレオチド合成が行なわれる。また、ピロホスフェートの生成の防止には縮合剤として塩化スルホニルがよい結果を与えることが示された¹³⁷⁾。ピロ型ホスフェートの切断には無水酢酸が用いられる¹⁸¹⁾。

この方法によって合成されたオリゴヌクレオチドの重合度分布を、Khorana らの pT, pdC, pdCpdG の DCC による付加重合型重縮合の実験データ^{14,44,182)}を整理して、第21図に例示した。

重合度の高い環状ヌクレオチドの生成はほとんどない。また、この図から明らかなように、重合は付加型重縮合のタイプであることが考えられる。すなわち、重合度が高くなるにしたがって、反応性が低下すると考えられる。この場合も、例えばベンジル基のような比較的大きい保護基を用いたときには、環状ジヌクレオチドはほとんど生成しない。

リボスクレオチドの重合は、デオキシリボスクレオチドの重合に比較して、2'-OH が保護されているために、この方法によって得られるオリゴスクレオチドの重合度および収率は小さくなる。Khorana らは 2'-OH を保護したリボスクレオチドを用いて、Poly A³⁷⁾ や Poly U^{183, 184)} の合成を試みている。



第21図 均一系付加重合型重縮合によって合成されたオリゴヌクレオチドの重合度分布

(○, ●は同一実験 (pT の重縮合))
(△, ▲は同一実験 (pdC の重縮合))

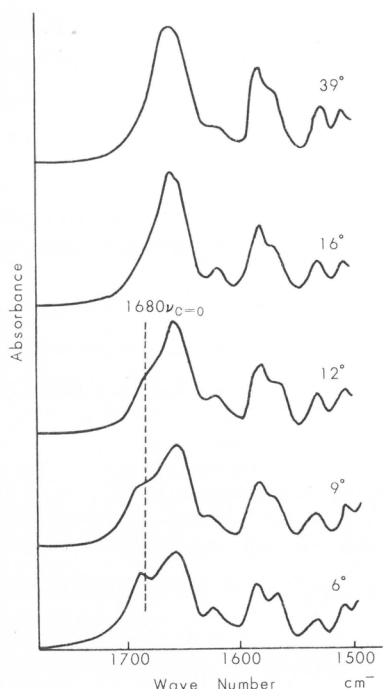
5.2 ポリヌクレオチド上におけるヌク

レオチドの重縮合

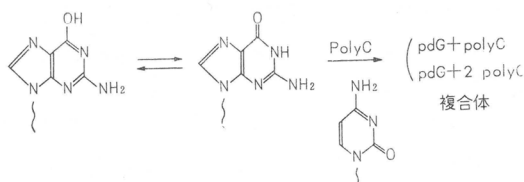
酵素を用いて行なわれるスクレオチドの重縮合や、in vivo において行なわれるポリスクレオチド合成は、primer依存の場合がかなりある。しかし、現在まで化学的に行なわれてきた均一系付加重合型重縮合の方法によって得られるオリゴスクレオチドのスクレオチドの配列順序はランダムである。

sequence のあるオリゴヌクレオチドを付加重合型の方法で得るため、鋳型としてポリヌクレオチドを用いて、その上でそれに相補的なモノヌクレオチド¹⁸⁵⁾やオリゴヌクレオチド¹⁸⁶⁾の重縮合を行なうことは極めて意義深いものがある。Poly A 上で hexa-T の重縮合により Dodeca-T の合成が Gilham¹⁸⁷⁾ らによって試みられているが、モノヌクレオチドの縮合はない。

モノヌクレオチドの場合、それに相補的なポリヌクレオチドとの間に Hypochromicity を示さないで、水素結合によって両者の間に 2 において述べた複合体が形成されていることの証明はないが、Miles らは、 D_2O 中における Poly C と pdG の混合物の赤外吸収スペクトルから、低温、高濃度 (0.115M) において、この 2 つの間に複合体形成があることを推論した¹⁸⁸⁾。pdG の、重合度が比較的大きい場合には、Hypochromicity を示すので、このような場合、グアニル基はケト型の構造 ($\nu_{C=O}=1680\text{cm}^{-1}$) をとっていることから、モノヌクレオチドの場合に



第22図 pdG+Poly C の重水中の赤
外吸収スペクトル
(0.2Mリン酸緩衝液; pD, 7.8
両者は混合後1°で数時間放置さ
れた後, 昇温して測定された)



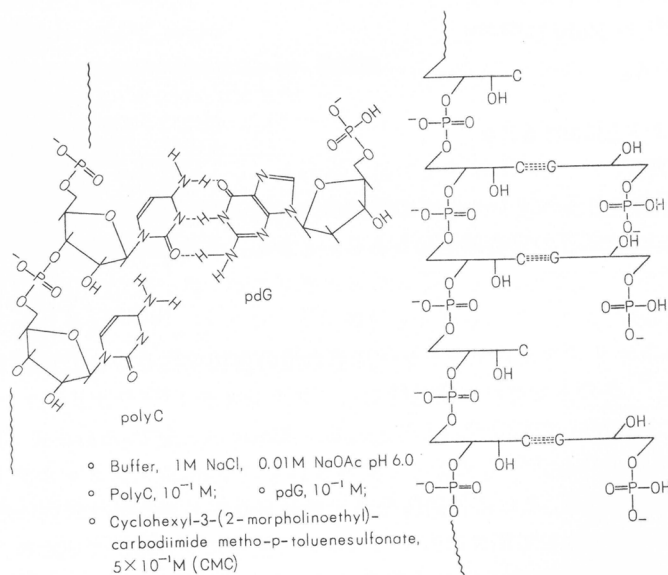
Absorption maxima in cm^{-1}

	C=O in guanine	C=O in cytosine	NH ₂ in cytosine	NH ₃ ⁺ in cytosine
pdG+polyC	1682	1652	1622	
pdG+2polyC	1687	1656	1623	1707
GpGpG+polyC	1679	1650	1621	
GpG+2polyC	1684	1655		1707

第23図 グアノシンオリゴマーと Poly C 混合
物の重水中における赤外特性吸収

も同様の構造が存在する条件があるので, それより推論したのである (第22図, 第23図)。

筆者らは, モノヌクレオチドを水溶液中で縮合させることによってオリゴヌクレオチドを合成することを試み, さらにこれにポリヌクレオチドを共存させてオリゴヌクレオチドを縮合させ, ポリヌクレオチドと相補的な塩基の配列を有するオリゴヌクレオチドの合成を目的として研究を行ってきた^{185,186)}。結果の一部を次に述べる。第24図に, PolyC 上での pdG の重縮合の原理を示す。



第24図 poly C 上での pdG の重縮合

(i) 実験条件

通常、 10^{-3}M 以下の濃度においては、モノヌクレオチドはポリヌクレオチドと複合体を形成しないが、濃度を高くすると、上述のようにその可能性が考えられるので、 10^{-2}M 以上の濃度で縮合反応を行なった。縮合剤としては、Sheehan ら⁸⁷⁾ によってアミノ酸の縮合に使用された水溶性のカーボジイミドであるシクロヘキシル-3-(2-メルホリノエチル)-カーボジイミド (CMC) を用いた。

実験方法の一例ならびに結果を次に述べる。

1M NaCl, 0.01 M NaOAc, pH=6.0 の緩衝液に溶解した Poly C(10^{-1}M) 0.013ml, pdG ($5 \times 10^{-1}\text{M}$) 0.013ml を混合し、 80° に 5 分おく。その後、氷冷し、15分経過してから新しく調製した CMC 溶液 ($5 \times 10^{-1}\text{M}$) 0.005ml を加え、 0° に保つ。4 時間後、さらに同量の CMC 溶液を加え、20時間反応させる。生成物は汙紙電気泳動ならびにペーパークロマトグラフによって確認する。

(ii) 結 果

第22表に結果を示す。汉紙電気泳動相対距離 (移動率) 0.52は後述するが、pdG の二量体に

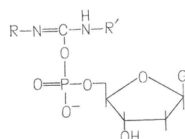
第22表 PolyC 上での pdG の重縮合 (実験条件と反応物の電気泳動結果)

No.	PolyC	pdG	CMC	Buffer
1	0.010	0.013	0.010	0
2	0.010	0	0.010	0.013
3	0	0.013	0.010	0.010
4	0.010	0	0	0.023
5	0	0.013	0	0.020 ml.

No.	移 動 率	(& O. D.)	pH=7.8
1	1.0(0.89)	0.52(0.39)	0.40(0.19)
2	no spot	no spot	no spot
3	1.0(2.08)	0.52(0.08)	0.41(0.15)
4	no spot	no spot	no spot
5	1.0(2.02)	no spot	no spot

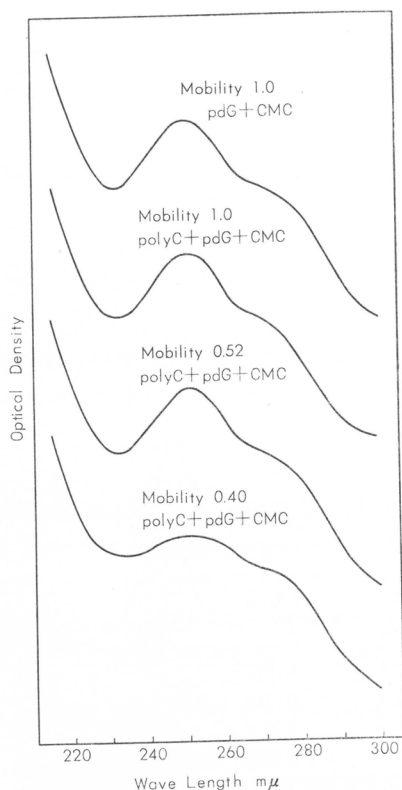
相当するスポットである。このもののペーパークロマトグラフによる R_f 値は 0.01 (Solvent D: n-プロパノール-濃アンモニア-水=55:10:35) である。これらのスポットの紫外吸光度から、反応率を計算すると、pdG の縮合率は、Poly C が存在する場合は約14%、存在しない場合には約2%となる。

また、これらのスポットを溶出して得られる溶液の紫外線吸収スペクトルを第25図に示す。移動率0.52の物質の紫外吸収曲線は、移動率1.0である pdG のそれに一致することから (pdG) の縮合体であることが推論できる。移動率0.40のそれは、



のような、pdG とカーボジイミドの付加物と想像される。

移動率 0.52 のスポットの物質を酵素分解によって、その構造を確認した。4.2において述べたように酵素による分解法はオリゴヌクレオチドの分析に極めて有用である。それを第26図に示す。

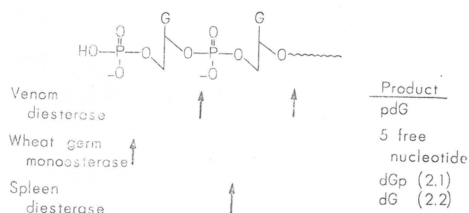


第25図 第22表における各スポットの溶出して得られる溶液の紫外線吸収スペクトル

次に、収率ならびに重合度を高める目的で、モノヌクレオチドの濃度を変えて同様の縮合反応を行なった。結果は、第27図に示すように、モノマー濃度の増加とともに重合度の若干の増加が認められる。

次に、塩基間の相補的な選択性によって、用いるポリヌクレオチドにより行なわれる重縮合における、モノヌクレオチドの選択性に関する実験を行なった。上述のような溶液条件では、Poly C, Poly A, Poly UなどのポリヌクレオチドはいずれもpdGの重縮合率を増大しているこ

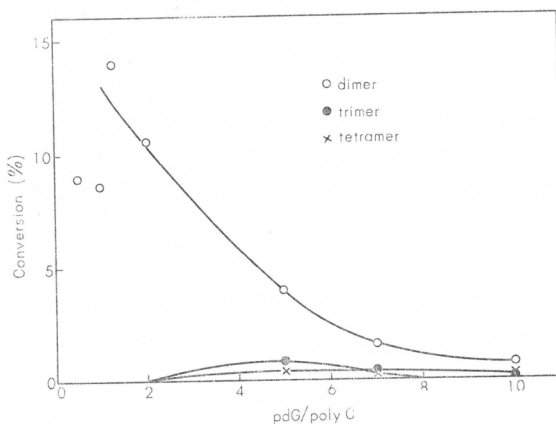
とから、縮合において特別の場を与えていることが考えられるが、その間に有意差はない。第23表に結果を示す。この反応物を1M-NaOHで6時間処理すると、リボヌクレオチドであるこれらのポリヌクレオチドはモノヌクレオチドに分解するので、移動率0.12, 0.16, 0.18のそれぞれのスポットは、pdGの高重合物ではなく、ポリヌクレオチドのものであることがわかる。



第26図 pdG 縮合物の酵素による分解

Venom phosphodiesterase (10 units/1 ml, 10^{-2} M NaOAc pH 7.5) で分解すると(分解率 80%, 16時間および24時間), 分解生成物はpdGのみであった。一方、生成物が (pdG)_n の構造のオリゴマーであるとする、Spleen phosphodiesterase は、5' 末端が -OH でなければ作用しないので、あらかじめ Wheat germ phosphodiesterase (30mg/10ml H₂O を 0.2ml, 0.15M NaOAc (pH 6.6) を 0.2ml) で20時間作用させ、Sephadex G 25 ゲルカラムを用いて分離し、最初の流出部分を凍結乾燥後、Spleen phosphodiesterase (1 unit/0.2ml H₂O) を20時間作用させた。このものを Solvent C でペーパークロマトグラフに展開するとdGp (吸光度, 2.1)と dG (吸光度, 2.2)の2つのスポットを得た。

以上のことから、(pdG)の縮合生成物はpdGの頭尾結合した二量体のpdGpdGであることが確認された。



第27図 Poly C 上での pdG の重縮合における pdG の濃度の影響

第23表 各種ポリヌクレオチド上での pdG の重縮合

系	移 動 率	(& O. D.)
polyC+pdG	1.0(0.90)	0.52(0.30)
polyA+pdG	1.0(0.98)	0.54(0.34)
polyU+pdG	1.0(0.77)	0.59(0.18)
1M-NaOH によるアルカリ処理後の浜紙電気泳動		
系	移 動 率	(& O. D.)
polyC+pdG	1.20(0.80)	1.0(0.88)
polyC	1.21	
polyA+pdG	1.03(0.70)	1.0(0.71)
polyA	1.05	
polyU+pdG	1.18(0.72)	1.0(0.70)
polyU	1.16	

また、これらのポリヌクレオチドはこのような溶液条件では、縮合物の重合度に対しても影響を与えないことがわかる。

また、他のモノヌクレオチドを用いて、それぞれ濃度を変化させて、重縮合におけるモノヌクレオチドの選択性について実験を行なったが有意差はなかった（第24表）。

第24表 ポリヌクレオチド上でのモノヌクレオチドの重縮合における濃度の影響

濃 度	系	生成物(O. D.)
$7.5 \times 10^{-2} \text{M}$	polyC+pdG	(0.08)
	polyA+pdG	(0.10)
	polyA+pdA	(0.09)
$5.0 \times 10^{-2} \text{M}$	polyA+pdG	(0.05)
$1.0 \times 10^{-2} \text{M}$	polyC+pdG	(0.07)
	polyA+pdA	(0.11)

緩衝液のイオン強度は、2において述べたように、ヌクレオチドの間の相互作用に大きい影響をおよぼすので、これを変化させて、重縮合におけるモノヌクレオチドの選択性を検討した。第25表にその結果を示す。Na⁺ のイオン濃度が、0.0001M 程度になると、全収率は減少するが、選択性が現れてくるようである。

第25表 ポリヌクレオチド上でのモノヌクレオチドの重縮合における緩衝液のイオン濃度の影響

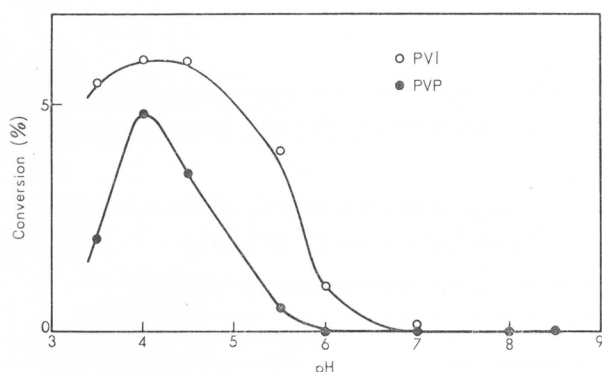
濃度 (Na ⁺)	系	O. D.
1M	polyC+pdG	0.08
	polyA+pdG	0.10
	polyA+pdA	0.09
0.01M	polyC+pdG	0.04
	polyA+pdG	0.04
0.0001M	polyC+pdG	0.03
	polyA+pdG	0.01
	polyA+pdA	n.d.
	polyU+pdG	n.d.

以上のことから、モノヌクレオチドの重縮合においてポリヌクレオチドが収率に大きい影響を与えていることについてはいえるが、モノヌクレオチドの重縮合に選択性を与えていることについては、今後、詳細な検討を必要とする。しかし、この選択性は、化学における情報伝達という意味において、極めて重要な意義をもつものである。目下、詳細な検討を行なっている。

5.3 ポリ-N-ビニルイミダゾールおよびポリ-4-ビニルピリジン上でのモノヌクレオチドの重縮合

2.2において述べたように、ヌクレオチドは塩基性の合成高分子化合物と相互作用を有する²⁵⁾。これは、2.1で述べたようなヌクレオシドの塩基部分の水素結合による相補的な対による複合体形成でなく、ヌクレオチドのもつリン酸アニオンと塩基性合成高分子のもつカチオンの間の静電的な相互作用によるものと考えられる。

筆者らは、この相互作用を利用して、PVI および PVP 上での pdG の重縮合を行なった⁷⁵⁾。結果を第28図に示す。この場合、生成物のほとんどは pdG の二量体である。いずれも、pH が



第28図 各 pH における PVI, PVP 上での pdG の重縮合

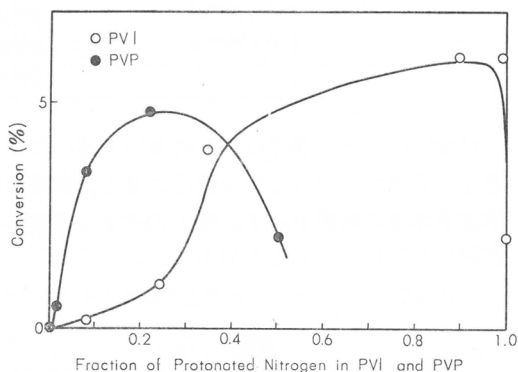
これをみると、収率は単に PVI または PVP の N 原子のプロトン化率だけによるものではなく、縮合反応自身も反応系の pH に依存していることを示す。このことについては、詳しい検討を、今後必要とする。

以上、塩基性合成高分子化合物である PVI や PVP は、モノヌクレオチドの重縮合において、それらの間の相互作用によって収率を増大させるものであることがわかった。

6. 結 言

今や、核酸の自動的合成もそれほど遠くない将来であると考えられる。ヌクレオチドの重縮合について、筆者らの行なった研究を中心に、重縮合に関連のある現在まで行なわれてきた研究について概説した。ポリヌクレオチドに関する研究は、はじめに述べたように重大な生物学的意義が含まれているのみならず、もっと一般に、単量体配列順序や、情報伝達という高分子化学、さらには化学にとっても重要な研究分野である。この述べ方は、逆であるかも知れないが、現在、ポリヌクレオチドの化学的研究はこのような段階であり、今後、ますます発展してゆくことが期待される。

7 より小の範囲で縮合反応が起る。緩衝液は 2.2 において述べた条件と同一であり、反応条件は 5.2 において述べた条件と同一である。このことから、pdG の PVI または PVP への相互作用による局所的な濃度増加あるいは配向によって、縮合反応が促進されることが考えられる。第 29 図は、PVI および PVP の N 原子のプロトン化率に対して収率をプロットしたものである。



第29図 PVI および PVP のプロトン化率と収率

文 献

- 1) I. R. Lehman, S. B. Zimmerman, J. Adler, M. J. Bessman, E. S. Simms and A. Kornberg, *Proc. N. A. S.*, **44**, 1191(1958)
- 2) A. Kornberg, L. R. Bertsch, J. Jackson and H. G. Khorana, *Proc. N. A. S.*, **51**, 315(1964)
- 3) C. C. Richardson, C. L. Schildkraut, H. V. Aposhian and A. Kornberg, *J. Biol. Chem.*, **239**, 222(1964) など
- 4) A. Falashi, J. Adler and H. G. Khorana, *J. Biol. Chem.*, **237**, 3752(1962) など
- 5) M. Chamberlin and P. Berg., *Proc. N. A. S.*, **48**, 81(1962)
- 6) H. G. Khorana, J. M. Jacob, M. W. Moon, S. A. Narang and E. Ohtsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2954(1965) など
- 7) D. S. Jones, S. Nishimura and H. G. Khorana, *J. Mol. Biol.*, **16**, 454(1966)
- 8) P. Leder and M. W. Nirenberg, *Proc. N. A. S.*, **52**, 420(1964)
- 9) M. W. Nirenberg, P. Leder, M. Bernfield, R. Brimacombe, J. Trupin, F. Rottman and C. O. Niel, *Proc. N. A. S.*, **53**, 1161(1965)
- 10) D. Söll, E. Ohtsuka, D. S. Jones, R. Lohmann, H. Hayatsu, S. Nishimura and H. G. Khorana, *Proc. N. A. S.*, **54**, 1378(1965)
- 11) M. W. Nirenberg and P. Leder, *Science*, **145**, 1399(1964)
- 12) H. Schaller and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3841(1963)
- 13) G. M. Tener and N. Tomlinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2644(1962); *Biochemistry*, **2**, 697(1963)
- 14) E. Ohtsuka, M. W. Moon and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2956(1965)
- 15) G. Weimann, H. Schaller and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3835(1963)
- 16) S. A. Narang, T. M. Jacob and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2167(1967)
- 17) T. M. Jacob, S. A. Narang and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2177(1967)
- 18) H. Kössel, H. Büchi and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2185(1967)
- 19) E. Ohtsuka and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2195(1967)
- 20) J. D. Watson and F. H. Crick, *Nature*, **171**, 964(1953)
- 21) L. Pauling and R. B. Corey, *Arch. Biochem. Biophys.*, **65**, 164(1956)
- 22) S. Higuchi and M. Tsuboi, *Biopolymers*, **4**, 837(1966)
- 23) M. N. Lipsett, *J. Biol. Chem.*, **239**, 1256(1964)
- 24) G. Milman, R. Langridge and M. J. Chamberlin, *Proc. N. A. S.*, **57**, 1804(1967)
- 25) T. Shimidzu and R. L. Letsinger, 投稿中; 第16回高分子学会年次大会講演要旨集, 353(1967)
- 26) G. Felsenfeld and A. Rich, *Biochem. et Biophys. Acta.*, **26**, 457(1957)
- 27) R. F. Steiner and R. F. Beers, *ibid*, **33**, 470(1959)
- 28) M. Tsuboi, K. Matsuo and A. Tso, *J. Mol. Biol.*, **15**, 256(1966)
- 29) K. Matsuo and M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **38**, 1039(1966)
- 30) E. B. Fitzgerald and R. M. Fuoss, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1603(1950)
- 31) R. L. Letsinger and I. S. Klaus, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3380(1965)
- 32) R. L. Letsinger and T. J. Savereide, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 114; (**84**), 3122(1962)
- 33) V. Sasisekharan and P. B. Sigler, *J. Mol. Biol.*, **12**, 296(1965)
- 34) T. Sato, Y. Kyogoku, S. Higuchi, Y. Mitsui, Y. Iitaka, M. Tsuboi and K. Miura, *J. Mol. Biol.*, **16**, 180(1966)
- 35) F. Cramer, H. P. Bär, H. J. Rhaese, W. Sängler, K. H. Scheit, G. Schneider and J. Tengenheit, *Tetrahedron Letter*, 1039(1963)
- 36) M. Jarman and C. B. Reese, *Chem. & Ind.*, 1493(1964)

- 37) Y. Lapidot and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3852, 3857(1963)
- 38) M. W. Moon and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1805(1966)
- 39) M. L. Wolfram, H. G. Garg and D. Horton, *Chem. & Ind.*, 930(1964)
- 40) C. D. Anderson, L. Goodman and B. R. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3967(1959)
- 41) M. A. Stevens, D. I. Magrath, H. W. Smith and G. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2755(1958)
- 42) R. Lohrmann, D. Söll, H. Hayatsu, E. Ohtsuka and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 819(1966)
- 43) G. Weimann and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4329(1962)
- 44) H. G. Khorana, A. F. Turner and J. P. Vizsolyi, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 686(1961)
- 45) R. S. Wright, G. M. Tener and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2004(1958)
- 46) N. C. Yung and J. J. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3060(1961)
- 47) P. W. Wigler and H. U. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1936(1964)
- 48) G. Weimann and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 419(1962)
- 49) Y. Furukawa, K. Kobayashi, Y. Kanai and M. Honjo, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 1273(1965)
- 50) Y. Mizuno, T. Itoh and H. Tagawa, *Chem. & Ind.*, 1498(1965)
- 51) T. Ukita, Y. Takeda and H. Hayatsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **12**, 1503(1964)
- 52) P. R. Taylor and R. H. Hall, *J. Org. Chem.*, **29**, 1078(1964)
- 53) R. Thedford, M. H. Fleysner and R. H. Hall, *J. Med. Chem.*, **80**, 486(1965)
- 54) E. Benz, N. F. Elmore and L. Goldman, *J. Org. Chem.*, **30**, 3067(1965)
- 55) I. L. Doerr, J. F. Codington and J. J. Fox, *J. Org. Chem.*, **30**, 467(1965)
- 56) J. P. Horwitz, J. Chua and M. Noel, *J. Org. Chem.*, **29**, 2076(1964)
- 57) M. Smith, D. H. Rammler, I. H. Goldberg and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 430(1962)
- 58) D. H. Rammler and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3112(1962)
- 59) J. G. Moffatt and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 663(1961)
- 60) J. Smrt and F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 73(1962)
- 61) F. Cramer, H. J. Rhase, S. Rittner and K. H. Scheit, *Ann.*, **683**, 199(1965)
- 62) S. Chladek and J. Smrt, *Chem. & Ind.*, 1719(1964)
- 63) F. Cramer and K. H. Scheit, *Angew. Chem.*, **74**, 717(1962)
- 64) P. W. Chambers, J. G. Moffatt and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4647(1959)
- 65) J. G. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1118(1963)
- 66) C. H. Robinson, L. E. Finekenor, R. Tiveria, E. P. Oliveto and B. Bigley, *J. Org. Chem.*, **26**, 2863(1961)
- 67) M. Tanabe and B. Bigley, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3640(1961)
- 68) A. Hampton, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3640(1961)
- 69) A. M. Michelson and A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 2476(1949)
- 70) D. Lipkin and G. C. McElheny, *Nature*, **167**, 238(1950); *J. Chem. Soc.*, 1380, 2476(1948)
- 71) D. M. Brown, L. J. Hayes and A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 408, 3299(1950)
- 72) J. Baddiley, J. G. Buchanan and A. R. Sanderson, *J. Chem. Soc.*, 3107(1958)
- 73) N. Baggett, A. B. Foster, J. M. Weber, D. Lipkin and B. E. Phillips, *Chem. & Ind.*, 136(1965)
- 74) F. Cramer, W. Sanger, K. H. Scheit and J. Tennigkeit, *Ann.*, **679**, 156(1964)
- 75) T. Shimidzu and K. Fukui, 未発表.
- 76) S. Chaldek and J. Smrt, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 1301(1963)
- 77) J. Zemlicka, *Chem. & Ind.*, 581(1964)

- 78) C. B. Reese and J. E. Sullston, *Proc. Chem. Soc.*, 214(1964)
- 79) J. Zemlicka, J. Beranek and J. Smrt, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 2784(1962)
- 80) R. L. Letsinger, M. H. Caruthers, R. S. Miller and K. K. Ogilvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7146(1967)
- 81) R. L. Letsinger, J. Fontaine, V. Mahadevan, D. A. Schexnayder and R. E. Leone, *J. Org. Chem.*, **29**, 2615(1964)
- 82) F. Eckstein, *Tetrahedron Letters*, 531(1965)
- 83) M. Ikehara, E. Ohtsuka and Y. Kodama, *Chem. Pharm. Bull.*, **12**, 145(1964)
- 84) J. A. Montgomery and H. J. Thomas, *J. Org. Chem.*, **30**, 3235(1965)
- 85) J. Cunningham, R. Gigg and C. D. Warren, *Tetrahedron Letters*, 1191(1964)
- 86) K. L. Agarwal and M. M. Dhar, *Experientia*, **21**, 432(1965)
- 87) J. C. Sheehan and J. J. Hlavka, *J. Org. Chem.*, **21**, 439(1956)
- 88) C. B. Reese and D. R. Trenthan, *Tetrahedron Letters*, 2459(1965)
- 89) F. Eckstein and F. Cramer, *Chem. Ber.*, **98**, 996(1965)
- 90) Y. Lapidot and H. G. Khorana, *Chem. & Ind.*, 166(1963)
- 91) D. Söll and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 360(1965)
- 92) F. Cramer and K. H. Scheit, *Ann.*, **679**, 150, 156(1964)
- 93) P. T. Gilham and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6212(1958)
- 94) F. Eckstein, *Angew. Chem.*, **77**, 912(1965); **78**, 683(1966)
- 95) A. Nussbaum and R. Tiberi, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2513(1965)
- 96) H. G. Khorana and A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 2257(1953)
- 97) H. G. Khorana, J. G. Moffatt and E. H. Pol, *Chem. & Ind.*, 1523(1956)
- 98) H. G. Khorana, W. E. Razzell, P. T. Gilham, G. M. Tener and E. H. Pol, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1002(1957)
- 99) P. T. Gilham and G. M. Tener, *Chem. & Ind.*, 542(1959)
- 100) G. M. Tener, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 159(1961)
- 101) P. Brigl and H. Müller, *Ber.*, **72**, 2121(1939)
- 102) K. Zeile and H. Meyer, *Z. Physiol. Chem.*, **256**, 131(1938)
- 103) E. Baer, *Biochem. Prep.*, **5**, 1(1957)
- 104) J. M. Gulland and M. Smith, *J. Chem. Soc.*, 338(1947)
- 105) L. Zervas, *Naturwiss.*, **27**, 317(1939)
- 106) F. R. Atherton, H. T. Openshaw and A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 382(1945)
- 107) J. Baddiley and A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 648(1947)
- 108) M. Smith, J. G. Moffatt and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6204(1958)
- 109) F. Cramer and H. F. Baldauf, *Angew. Chem.*, **72**, 627(1960)
- 110) L. Zervas and I. Dilaris, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5354(1955)
- 111) A. F. Turner and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4651(1959)
- 112) M. Miyano and S. Funanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3522, 3524(1955)
- 113) H. A. C. Montgomery and J. H. Turnbull, *J. Chem. Soc.*, 178(1957) ; 1963(1958)
- 114) N. K. Kotchetkov, E. I. Budowsky and V. N. Shibaef, *Biochim. Biophys. Acta*, **53**, 415(1961)
- 115) M. Ikehara and E. Ohtsuka, *Chem. Pharm. Bull.*, **10**, 536(1962); **11**, 435(1963)
- 116) R. H. Hall and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1871(1955)
- 117) T. Ueda, *Chem. Pharm. Bull.*, **8**, 455(1960)
- 118) N. S. Corby, G. W. Kenner and A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1234(1952)
- 119) G. W. Kenner, A. R. Todd and F. J. Weymouth, *J. Chem. Soc.*, 3675(1952)

- 120) K. J. M. Andrews and W. E. Barber, *J. Chem. Soc.* 2768(1958)
- 121) J. G. Moffatt and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3741(1957)
- 122) R. W. Chambers, J. G. Moffatt and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3747(1957)
- 123) A. Hampton and M. H. Maguire, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 150(1961)
- 124) J. Smrt, J. Béránek and F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 130(1960)
- 125) J. Smrt and F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 553(1960)
- 126) H. Grunze and W. Koransky, *Angew. Chem.*, **71**, 407(1959)
- 127) P. C. Crofts, I. M. Downie and R. B. Heslop, *J. Chem. Soc.*, 2673(1960)
- 128) W. Koransky, H. Grunze and G. Muench, *Z. Naturforsch.*, **17B**, 291(1962)
- 129) K. Imai, T. Hirata and M. Honjo, 武田研究所年報, **23**, 1(1964)
- 130) M. Ikehara and E. Ohtsuka, *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 961, 1353(1963)
- 131) F. Cramer and G. Weimann, *Ber.*, **94**, 996(1961)
- 132) F. Cramer, *Angew. Chem.*, **73**, 344(1961)
- 133) F. Cramer, W. Rittersdorf and W. Boehm, *Ann.*, **654**, 180(1962)
- 134) R. Wittmann and F. Cramer, *Angew. Chem.*, **73**, 220(1961)
- 135) W. Kampe, *Ber.*, **98**, 1031, 1038, 1043(1965)
- 136) G. M. Tener, H. G. Khorana, R. Markham and E. H. Pol, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6224(1958)
- 137) H. G. Khorana, J. P. Vizsolyi and R. K. Ralph, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 414(1962)
- 138) T. M. Jacob and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1630(1964)
- 139) A. J. Kirby, *Chem. & Ind.* 1877(1963)
- 140) C. Ponnemperuma and R. Mack, *Science*, **148**, 1221(1965)
- 141) P. T. Gilham and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6219(1958)
- 142) E. Bare, *Can. J. Biochem.*, **34**, 288(1955); *Chem. Soc. (London), Spec. Publ.*, **8**, 103(1957)
- 143) M. Ikehara and H. Uno, *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 947(1965)
- 144) F. Cramer, R. Wittmann, K. Daneck and G. Waimann, *Angew. Chem.*, **75**, 92(1963); *Ber.*, **96**, 2116(1963)
- 145) F. Cramer, H. J. Baldauf and H. Kuentzel, *Angew. Chem.*, **74**, 77(1962)
- 146) R. Lohrmann and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 829(1966)
- 147) K. K. Ogilvie and R. L. Letsinger, *J. Org. Chem.*, **32**, 2365(1967)
- 148) J. Zemlicka and J. Smrt, *Tetrahedron Letters*, 2081(1964)
- 149) Y. Mizuno, T. Sasaki, T. Kanai and H. Igarashi, *J. Org. Chem.*, **30**, 1533(1965)
- 150) J. Nagyváry, *Biochem.*, **5**, 1316(1966)
- 151) K. L. Agarwal and M. M. Ohar, *Tetrahedron Letters*, 2451(1965)
- 152) R. B. Merrifield, *Science*, **156**, 178(1965)
- 153) G. M. Tener, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 759(1961)
- 154) G. Weimann and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 419(1962)
- 155) H. Schaller, G. Weimann, B. Lerch and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3821(1963)
- 156) H. Schaller and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3828(1963)
- 157) T. M. Jacob and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2971(1965)
- 158) R. R. Taylor and R. S. Hall, *J. Org. Chem.*, **29**, 1078(1964)
- 159) D. Söll and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 350(1965)
- 160) D. H. Rammler and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3112(1962)
- 161) D. B. Strauss and J. R. Fresco, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1364(1965)
- 162) G. I. Drummond and S. Perrott-yee, *J. Biol. Chem.*, **236**, 1126(1961)

- 163) J. Zemlicka, S. Chladek, A. Holy and J. Smrt, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 3198(1966)
- 164) M. Ikehara and I. Tazawa, *J. Org. Chem.*, **31**, 819(1966)
- 165) L. A. Heppel, P. R. Whitfeld and R. Markham, *J. Biochem.*, **60**, 8(1955)
- 166) R. Lohmann and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4188(1964)
- 167) J. Smrt and F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 61(1963)
- 168) R. L. Letsinger and M. J. Kornet, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3045(1963)
- 169) R. L. Letsinger, M. J. Kornet, V. Mahadevan and D. M. Jerina, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5163(1964)
- 170) R. L. Letsinger and V. Mahadevan, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3526(1965); **88**, 5319(1966)
- 171) R. L. Letsinger, D. M. Jerina and M. H. Caruthers, *Biochemistry*, **6**, 1397(1967)
- 172) T. Shimidzu and R. L. Letsinger, *J. Org. Chem.*, **33**, 708(1968)
- 173) T. Shimidzu, R. L. Letsinger and K. Fukui, *J. Org. Chem.* 投稿中, 第16回高分子学会年次大会講演要旨集, 217(1967)
- 174) L. R. Melby and D. R. Strobach, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 450(1967)
- 175) H. Hayatsu and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3880(1967)
- 176) T. Shimidzu and K. Fukui, 未発表.
- 177) G. M. Blackburn, M. J. Brown and M. R. Harris, *J. Chem. Soc.*, 2438(1967)
- 178) D. Cohen and G. R. Banks, *Nature*, **203**, 184(1964)
- 179) T. Shimidzu, T. Hakozaiki, T. Kagiya and K. Fukui, *J. Polymer Sci.*, **B 3**, 871(1965)
- 180) T. Shimidzu, T. Hakozaiki, T. Kagiya and K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 562(1966)
- 181) M. W. Moon and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1798(1966)
- 182) H. G. Khorana and J. P. Vizsolyi, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 675(1961)
- 183) D. H. Rammner, Y. Rapidot and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1989(1963)
- 184) C. Coutsogeorgopoulos and H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1926(1964)
- 185) T. Shimidzu and R. L. Letsinger, 第16回高分子学会年次大会講演要旨集, 216(1967)
- 186) T. Shimidzu, T. Inujima and K. Fukui, 未発表.
- 187) R. Naylor and P. T. Gilham, *Biochem.*, **5**, 2722(1966)
- 188) F. B. Howard, J. Fraser, M. N. Lipsett and H. T. Miles, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **17**, 93(1964)

イオン機構により重合可能な α, β -不飽和化合物の 構造と反応性

古川 淳二*, 奥山 格*, 笹野 高之*

緒 言

高分子化学における一つの大きな分野として、ビニルモノマーとその関連化合物の構造と反応性との関係に関する研究が考えられる。この分野の研究は、ビニル重合の反応機構を理解する上に非常に重要である。とくに、 α, β -ジ置換オレフィンの構造と反応性に関する研究は、ビニル型モノマーの立体特異性重合の機構を知るために有用な基礎的知見を与えることが期待される。

ここでは、このような観点から重合化学との関連において種々の α, β -不飽和化合物の反応を広く取り扱いたい。すなわち、次のような問題をふくんでいる。

α, β -不飽和エーテルのプロトンに対する反応性（加水分解）

α, β -不飽和エーテルのシストランス異性化平衡

極性置換オレフィンの銀イオン錯体の安定性

ビニルエーテルのカチオン重合に対する置換基効果

極性オレフィン（エーテル，ニトリル）のシストランス共重合

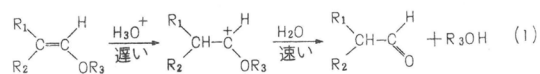
二，三の共役オレフィンの不整誘導重合における触媒作用

1. α, β -不飽和エーテルの酸触媒加水分解

この研究の主要目的は、不飽和エーテルの反応性に対する分子構造の影響を明らかにすることである。この反応を選んだ理由は主反応が二重結合に対するプロトン付加という単純な反応であるためである。したがって、得られる結果は種々のカチオン種に対するエーテルの反応性を理解するための基礎的なデータとなるであろう。

1) アルケニルアルキルエーテルの^{1,2)} 加水分解

種々のアルケニルアルキルエーテル， $R_1R_2C=CH(OR_3)$ ，の酸触媒加水分解速度を80%ジオキサン-水溶液中で測定した。反応は未反応エーテル（多くの場合に幾何異性体混合物）をガ

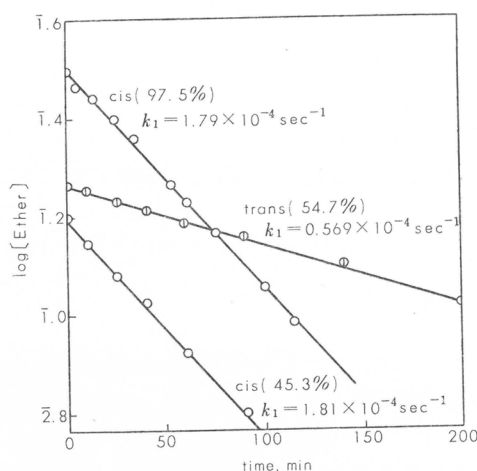


スクロマトグラフィーで定量することによって追跡した。反応はエーテルおよび酸の濃度に関してそれぞれ一次であることを確めた。

$$-\frac{d[Ether]}{dt} = k_1[Ether] = k_2[Ether][H^+] \quad (2)$$

* 京都大学合成化学教室

それぞれの異性体 (シスまたはトランス) の一次反応速度定数 k_1 が初期反応混合物の異性体組成に無関係であることは、一例として第1図に見られるように、確かめられた。このことは β -モノアルキルビニルアルキルエーテルが加水分解反応中に幾何異性化を起さないことを

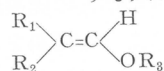


第1図 プロペンリイソブチルエーテルの加水分解における一次プロット $[HCl] = 9.30 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$, 25°C

示している。加水分解の主反応が β -炭素のプロトン化であることは既に知られている¹⁵⁾。そして、この過程が律速段階であろうということが、二三のやや間接的な証拠をもって述べられてきた^{16,18)}。加水分解中に幾何異性化が起っていないという事実は、プロトン化が律速段階であるということを示す直接的な証拠として最初のものと考えられる。

第1表に種々のアルケニルエーテルの二次反応速度定数をまとめて示してある。第1表からわかるように、どの温度においてもシス体は対応するトランス体よりも数倍反応性が高い。反応性に対する幾何異性効果は β -炭素についているアキル基の違いによる効果よりも大きい。

第1表 アルケニルアルキルエーテル,



の酸触媒加水分解速度

No.	R_1	R_2	R_3	$K_2 \times 10^3 \mp$ ($\text{l mole}^{-1} \text{sec}^{-1}$)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal mole^{-1})	$\Delta S^\ddagger$ ($\text{cal mole}^{-1} \text{deg}^{-1}$)
1	H	H	C_2H_5	75.1	17.5	-4.92
2	H	H	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	68.7	20.6	+5.41
3	H	H	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	60.8	20.7	5.56
4 _c	H	CH_3	C_2H_5	29.3	20.4	2.89
4 _t	CH_3	H	C_2H_5	9.03	22.2	6.47
5 _c	H	C_2H_5	C_2H_5	26.3	20.7	3.71
5 _t	C_2H_5	H	C_2H_5	6.86	21.9	4.95
6 _c	H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	C_2H_5	22.9	19.8	0.45
6 _t	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	C_2H_5	4.00	22.6	6.53
7 _c	H	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	C_2H_5	35.5	19.6	0.45
7 _t	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	H	C_2H_5	4.99	22.0	4.69
8 _c	H	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	C_2H_5	10.9	21.6	4.97
8 _t	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	H	C_2H_5	2.77	22.9	6.67
9 _c	H	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	C_2H_5	13.11	20.3	0.85
9 _t	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	H	C_2H_5	3.33	21.8	3.22
10 _c	H	CH_3	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	19.5	20.8	3.45
10 _t	CH_3	H	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	6.35	21.8	4.41
11	CH_3	CH_3	C_2H_5	2.21	23.6	8.48

* At 25°C .

さらに第1表より明らかなことは、エチルエーテルの反応性が β -アルキル置換が多くなるにしたがって減少していることである。すなわち、ビニル $>$ β -モノアルキルビニル $>$ β, β -ジアルキルビニルの順になっている。 α -メチルビニルエチルエーテルはビニルエチルエーテルよりも約 2×10^4 倍も速く加水分解されることが報告されている¹⁶⁾。この反応性の序列は律速的なカルボニウムイオンの生成の機構によって説明できる。すなわち、生成カルボニウムイオン

の超共役による安定化が反応性に最も大きな寄与をするのであろう。 α -炭素(荷電中心に関して)に結合している水素原子の数が多いほど、カルボニウムイオンは超共役のために安定になり、もとの不飽和エーテルはそれだけ反応性が高くなる。この考えはいわゆる Baker-Nathan

α -水素の数	6	3	2	1
相対速度	2×10^4	1	0.1-0.4(シス) 0.04-0.1(トランス)	0.03

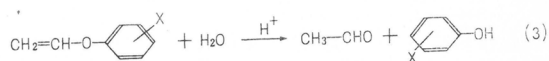
の序列と一致しており、カルボニウムイオンの生成が律速であるという考えを支持する。おそらく、エーテル加水分解の遷移状態はカルボニウムイオンに非常に近いのであろう。

第1表には活性化熱, $\Delta H^\ddagger$, および活性化エントロピー, $\Delta S^\ddagger$, のデータも示してある。 $\Delta H^\ddagger$ 値のシス体とトランス体による違いは 1-3 kcal/mole である。遷移状態における幾何異性体間のエネルギー差は大変小さいと思われるので、異性体間の反応性の差は主として始原系における安定性の差に基づくものと考えられる。後述するように、実際にトランス体の高安定性が別の実験によって確かめられた。

結論として、種々のエーテルの相対反応性は中間カルボニウムイオンとエーテルとの相対安定性によってうまく説明されることが判明した。 α, β -不飽和エーテルの酸触媒加水分解の反応機構を最も簡明に述べれば、 β -炭素にゆっくりとプロトンが付加し、ひき続き速い水の攻撃が起って、アルデヒドとアルコールを生成する式(1)のような機構になる。

2) 核置換フェニルビニルエーテルの加水分解³⁾

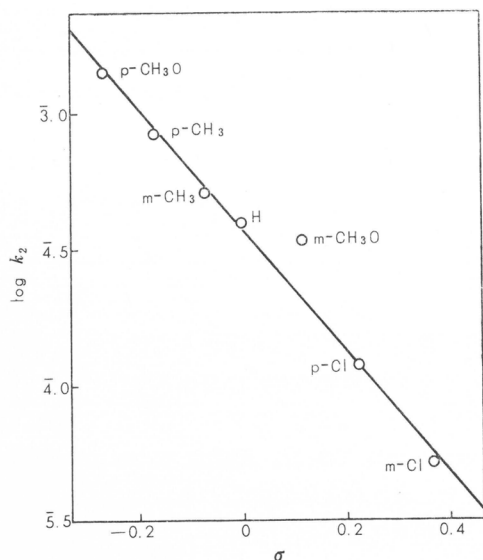
置換基の効果を知らるために、核置換フェニルビニルエーテルの加水分解の速度論的研究を行った。



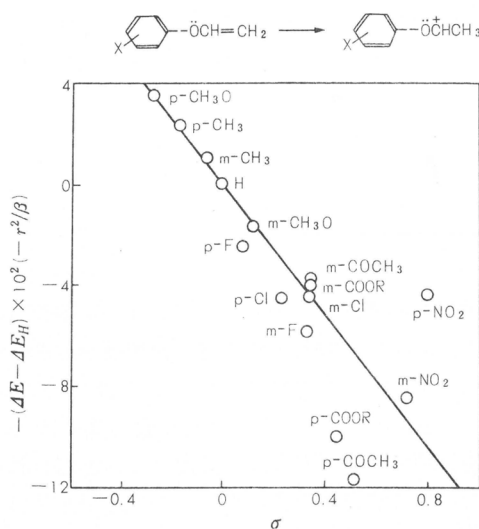
検討した置換基は p-CH₃O, m-CH₃O, p-CH₃, m-CH₃, H, p-Cl および m-Cl である。アルキルビニルエーテルの場合には、反応性は CH₃ < C₂H₅ < i-C₃H₇ < t-C₄H₉ の順序に増大することが知られている^{16,18)}。この順序はアルキル基の誘起効果の大きさから予想されるものと一致している。(ただ、この序列を誘起効果で単純に説明することは議論の多いところである^{16,18)})。同様に、フェニルビニルエーテルの場合にも、電子供与型置換基は反応性を増大させることが予想される。

フェニルビニルエーテル類の加水分解速度はアルケニルアルキルエーテルの場合と全く同様にして測定した。二次反応速度定数, k_2 , は一次速度定数, k_1 , の酸濃度依存性(直線関係)から求められた。35°C における k_2 値は、アルキルビニルエーテルよりも約 150 から 4000 倍も小さくなっている。第2図に見られるように、 k_2 値はハメット σ 値ときれいな関係を示した。反応定数は -2.2 であった。

本研究における興味はもともと次の問題にあった。置換基と反応中心との間に介在する酸素原子は、その間の共役によどの程度影響するであろうか? もしその間の直接的共役が遷移状態(すなわちカルボニウムイオン)においてほとんどそこなわれていないならば、スチレン誘導体の水和反応¹⁹⁾の場合のように、 $\log k_2$ は σ^+ 値と関係づけられるはずである。一方、共役が酸素原子によって完全に禁じられているならば、 $\log k_2$ はタフトの σ^0 値と直線関係になければならない。実験結果は $\log k_2$ 値がハメットの σ 値と直線関係にあることを明らかにした。



第2図 核置換フェニルビニルエーテルの加水分解のハメットプロット (35°C)

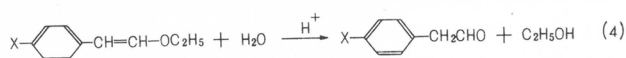


第3図 フェニルビニルエーテルのプロトン付加によるπ-電子エネルギー変化

この直線関係の正当性は、以前に置換基定数の多様性を説明するために用いた方法²⁰⁾により、理論的に証明できる。この方法は、原理的には、摂動法を用いて反応する分子と生成カルボニウムイオンとのπ-電子エネルギー差を計算することによる。結果を第3図に示す。種々の置換フェニルビニルエーテルについて計算したエネルギー差の無置換体に対する相対値はσ-値と直線関係にある。

3) スチリルエチルエーテルの加水分解⁴⁾

スチリルエチルエーテルと若干の核置換体について 35°C で酸触媒加水分解速度を調べた。結果を第2表に示す。



ただし、X=H, CH₃ および Cl (シスおよびトランス)

第2表 核置換スチリルエチルエーテルの酸触媒加水分解速度

置換基	$k_2 \times 10^3 (1 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1})$	
	トランス	シス
p-CH ₃	0.459	1.18
H	0.385	0.733
p-Cl	0.195	0.372

35.0°C [HCl] = 0.2N

第2表のデータから次のようなことが明らかである。

第一に、スチリルエーテルの反応性はビニルエーテルよりも約 400 倍小さく、ほぼフェニルビニルエーテルと同じ大きさである。次に、反応性は電子供与型置換基によって増大し、電子吸引型置換基によって低下する。第三に、シス体はトランス体よりも約 2 倍反応性が高く、アルケニルエーテルの場合と同様である。

第一の点は、基底状態におけるスチリルエーテルの大きな安定性によって定性的には説明が

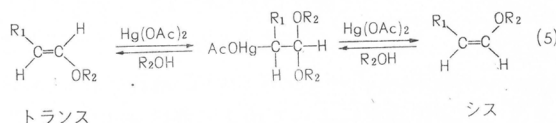
つく。スチリルエーテルの場合にはフェニル基とオレフィン結合の間の共役に基づく余分の基底状態安定化のために、電子対を β -炭素に局在化させるために要する π -電子エネルギーがビニルエーテルにくらべて大きくなるはずである。両エーテルにおける局在化エネルギーの差は、加水分解の活性化エネルギーの差にそのまま反映されるにちがいない。

置換基効果に関する第二の問題点は、必ずしも直観的には明らかでない。事実、Winterfeldt²¹⁾は p - $N(CH_3)_2$ 基がスチリルエーテルの酸触媒メタノール付加の反応速度を低下させることを見出し、それは置換基の電子供与効果により、分子の極性が減ずるためであると説明したが、これは本研究の結果と相いれないばかりか実験そのものにも問題があるように思われる。置換基効果に関しては先に開発した方法²⁰⁾により、理論的考察を行なうことが有効であると思われる。

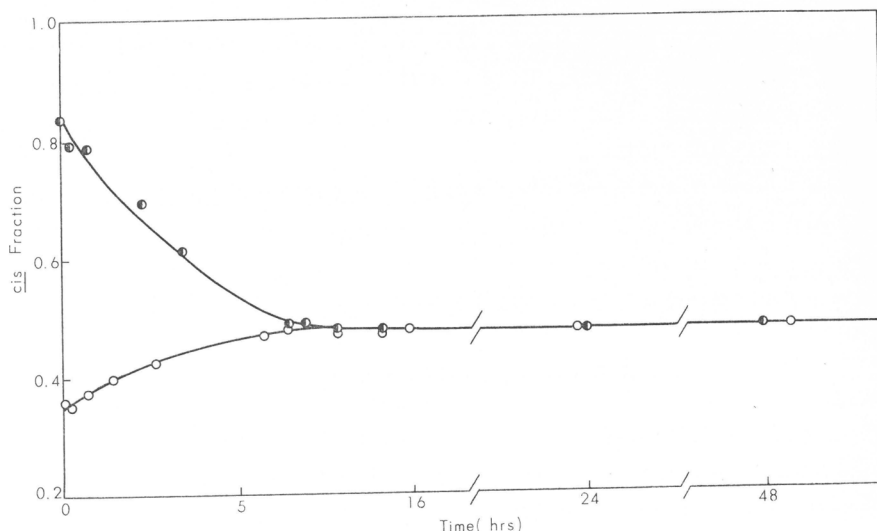
最後の点については、一応始原系の相対安定性（シス不安定）で説明がつくようである。

2. α, β -不飽和エーテルのシス-トランス異性化平衡⁵⁾

シス-およびトランス- β -置換ビニルエーテルが少量の酢酸水銀存在下に容易に幾何異性化し、両異性体間の平衡に到達することが発見された。



異性化の進行は、混合物中のシスおよびトランス成分を経時的にガスクロマトグラフィーで定量することによって追跡することができる。その典型的な例を第4図に示した。異性体の平



第4図 $C_2H_5CH=CHOC_2H_5$ の異性化におけるシス-トランス組成の変化

衡組成比は初期異性体組成には無関係であった。また、異性化反応中全エーテル濃度（シス体とトランス体の和）は事実上不変化であることも確かめた。

25°C で得られた平衡定数, K , および異性化に伴うエンタルピー および エントロピー変化を第3表に示した。 ΔH^0 および ΔS^0 は25から 50°C の範囲で測定した10から15の K -値から計算した。

$$K \equiv \frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]} = e^{\Delta S^0/R} e^{-\Delta H^0/RT} \quad (6)$$

第3表 α, β -不飽和エーテル ($R_1\text{CH}=\text{CHOR}_2$) のシス-トランス異性化平衡

No.	R ₁	R ₂	(cis)/(trans) at 25°C	ΔH cal/mole	ΔS cal/mole deg
1	CH ₃	C ₂ H ₅	1.385	372 ± 28	1.89 ± 0.14
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0.874	565 ± 89	1.63 ± 0.29
3	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	0.583	784 ± 64	1.56 ± 0.20
4	t-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	0.126	1670 ± 630	1.48 ± 2.03
5	i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	0.901	655 ± 29	1.99 ± 0.09
6	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	0.880	919 ± 57	2.83 ± 0.18
7	CH ₃	i-C ₄ H ₉	1.431	431 ± 55	2.16 ± 0.18
8	CH ₂ =CH-	C ₂ H ₅	0.450	925 ± 59	1.49 ± 0.19
9	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	1.374	381 ± 79	0.65 ± 0.31
10	Cl	C ₂ H ₅	4.522	-662 ± 137	0.78 ± 0.44

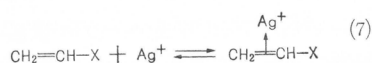
第3表に与えられた平衡データによれば, アルケニルエーテルのエンタルピーおよびエントロピーは, ともにトランスからシスへ行く際に増大している。すなわち, トランス-アルケニルアルキエーテルは熱化学的にシス体よりも安定であり, エントロピー項 ($-T\Delta S^0$) はシス体の安定性に有利である。この傾向はアルケンについて報告されている²²⁾ のと同様である。エンタルピーとエントロピー両者の効果によって決まる異性体組成はもちろん温度の関数である。25°Cにおいては, $R_1=\text{CH}_3$ の場合にのみアルケニルアルキルエーテルのシス体が熱力学的にトランス体より安定である ($K>1$)。

大雑把に言えば, アルケニルアルキルエーテルの ΔH^0 は β -アルキル基を構成する炭素数の大きいものほど大きい。しかし, さらによく見ると, トランス体とシス体の熱化学的相対安定性は β -アルキル置換基の級にも依存している。 ΔH^0 は第一級<第二級<第三級の順に増大する。この傾向の物理的意味は現状では明らかでないが, アルキル基の立体的効果のみで ΔH^0 の大きさが決まっているのではない。

β -クロルビニルエーテルの場合にはシス体の方がより安定であることが判明し, アルケニルエーテルの場合と対照的である。拡張ヒュッケル分子軌道法²³⁾により全電子エネルギーを計算し, シス体とトランス体の差をとるとプロペニルエチルエーテルの場合は正に, β -クロルビニルエチルエーテルの場合は負となり, 実験事実と一致した。

3. 極性オレフィンの銀イオン錯体生成平衡

銀イオン-オレフィン錯体の安定性とオレフィンの構造との関係は, すでに二三の研究グループで研究され, かなり検討されている。ここではこのような研究を極性オレフィン (極性基 X を有するオレフィン) に拡張し, 錯体の安定性に対する構造効果ばかりでなく電子効果をも検討する。



1) ビニル化合物²³⁾

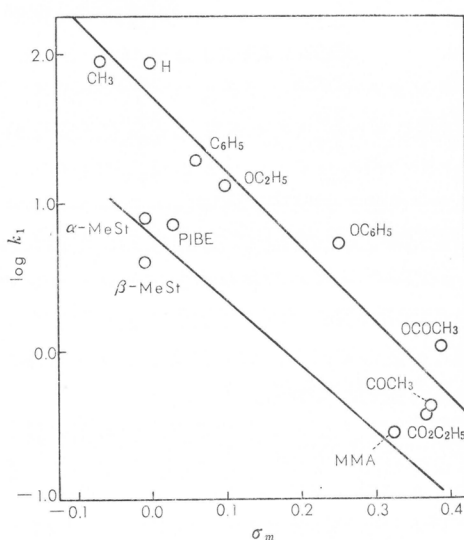
銀イオン錯体生成平衡に対する置換基の極性効果についてはすでにベンゼン²⁴⁾およびスチレ

ン²⁵⁾の場合に調べられ、ハメットの $\rho\sigma$ 関係則に基づいて考察されている。また、観測されたハメット関係の物理的意味は半経験的分子軌道法によって考察された²⁶⁾。

ここではビニル化合物について、極性基, X, の電子効果の重要性を確かめるために銀イオン錯体生成平衡を研究した。水相におけるビニル化合物, M, の錯体生成平衡定数, K_1 および K_2 , を 25°C で分配法によって測定した^{25, 27)}。



第5図は種々のビニル化合物についての $\log K_1$ 値をハメットの σ_m 値にプロットしたものである。第5図からわかるように, $\log K_1$ 値はモノ置換エチレンおよびジ置換エチレンについてそれぞれ別に σ_m 値とほぼ直線関係にある。ジ置換体については対応する置換基の σ_m 値の和を用いた。



第5図 エチレン誘導体の銀イオン錯体生成平衡定数 (25°C)

$\log K_1$ と $\Sigma\sigma_m$ の間に見い出された直線関係は極性基の誘起効果によって説明できるであろう。効果がどのように伝わるか、また共鳴効果との比率などについてまだ問題の残されている部分もある^{20, 28-30)}が、極性基の σ_m -値が主としてその誘起効果に基づくものであるということに広く認められているところである。錯体生成が銀イオンとビニル結合の α -炭素 および β -炭素との相互作用によって行なわれていることは間違いない。 α, β -結合の錯体生成に対する関与しやすさは、隣接極性基の誘起効果に大きく影響され、したがって σ_m 値と関係づけられるということは十分ありそうなことである。

さらに、第5図の2つの線への分離はジ置換エチレンの錯体生成におけるメチル基の立体効果に基づくものと思われる。これは、従来、オレフィンの錯体生成において分離できないながらも存在するとされてきた^{27, 31, 32)}誘起効果と立体効果を別々に評価する可能な近似手段を与えるものであろう。

2) アルケニルアルキルエーテル^{1, 7)}

錯体の安定性に対する幾何異性構造の効果にとくに注意しながら、アルケニルアルキルエーテルの銀イオン錯体生成平衡について研究した。エチレングリコール中における1:1銀イオン-アルケニルエーテル錯体生成平衡定数, K , を 10, 20 および 30°C で測定した。平衡定数の測定には最近開発されたガスクロマトグラフ法³¹⁾を用いた。この方法により、シスおよびトランス体の錯体生成平衡の比較ばかりでなく平衡定数の温度依存性の検討などが非常に簡単になった。

種々のアルケニルエーテルの 10°C における平衡定数を第4表に示した。 K の観測値から次のような一般的傾向が指摘できよう。

- (1) シス体は対応するトランス体より数倍大きい K 値を持つ。
- (2) β -置換の程度が大きくなると K 値は小さくなる。

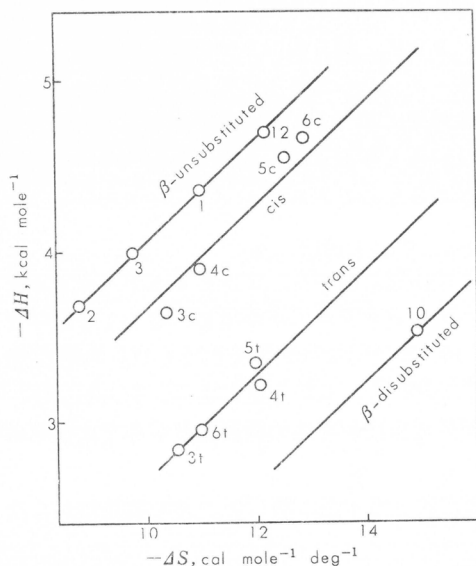
- (3) α -アルキル基は平衡にはほとんど影響しない。(加水分解の場合の大きな効果と対照的である。)

第4表 アルケニルアルキルエーテル ($R_1CH=CHOR_2$) の銀イオン錯体生成平衡

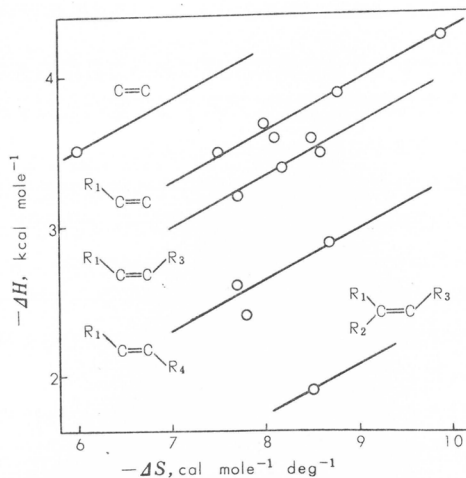
No.	Compounds		K (1 mole ⁻¹)			$-\Delta H$ (kcal mole ⁻¹)	$-\Delta S$ (cal mole ⁻¹ deg ⁻¹)
	R_1	R_2	10°	20°	30°		
1	H	C ₂ H ₅	9.08	6.72	5.55	4.36	11.0
2	H	n-C ₄ H ₉	8.72	7.76	5.66	3.70	8.8
3	H	i-C ₄ H ₉	8.77	6.83	5.56	4.00	9.8
4	cis	CH ₃ C ₂ H ₅	4.00	3.13	2.55	3.90	11.0
	trans	//	0.67	0.54	0.47	3.21	12.1
5	cis	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	5.62	4.24	3.13	4.53	12.6
	trans	//	0.95	0.73	0.63	3.34	12.0
6	cis	i-C ₃ H ₇ C ₂ H ₅	5.98	4.46	3.48	4.66	12.9
	trans	//	0.77	0.59	0.56	2.95	11.0
9	cis	CH ₃ i-C ₄ H ₉	3.58	2.86	2.34	3.65	10.4
	trans	//	0.77	0.60	0.55	2.84	10.6
10	(CH ₃) ₂ C=CHOC ₂ H ₅		0.27	0.21	0.17	3.5	15.0
12	CH ₂ =C(CH ₃)OCH ₃		9.51	7.35	—	4.7	12.2
	Hexene-1		12.2	8.29	6.36	5.4	14.2

錯体生成に伴うエンタルピーとエントロピーの変化は 10, 20 および 30°C において得られた K 値から計算した。結果は第4表に示してある。シス-エーテルの錯体生成に伴うエンタルピー変化, ΔH , は対応するトランス体よりも約 1kcal/mole だけ負の大きな値を示した。このエネルギー差は両異性体の相対安定性の観測値と一致しており, シスおよびトランス体の錯体の全エネルギーが互にほぼ等しいとすれば, うまく説明ができる。

種々のアルケニルエーテルについて ΔH 値を ΔS 値に対してプロットすると, 第6図に見られるように4本の平行な直線に分れる。4本の直線は β -置換の様式によって引かれている。こ



第6図 アルケニルアルキルエーテルの銀イオン錯体生成平衡の ΔH と ΔS



第7図 アルケンの銀イオン錯体生成平衡における ΔH と ΔS

のような関係は、Cvetanović ら³²⁾のデータを整理してアルケンの場合にも見い出された(第7図)。これら直線の勾配(等速温度)は、エーテルおよびアルケンに対してそれぞれ 310°K および 350°K であった。これらの温度は測定温度よりもわずかに高いだけであるから、任意に選んだ二つのエーテルあるいはアルケンの錯体生成能力のちがいが、エンタルピー項によるものかエントロピー項によるものか、その主要因を一般的に決めることは不適當である。

ただ次のようにいうことはできよう。

(1) 測定温度範囲で、同じ β -置換様式の化合物の中では、エンタルピー効果がやや大きな寄与をしている。

(2) トランス体とくらべてシス体から生成した錯体の大きな安定性は、主として錯体生成に伴うエンタルピー減少の大きさに由来するものである。

ここで、トランス体とくらべてシス体の大きなエンタルピー減少はシス化合物のひずみ緩和の仮定^{31,33)}を考えることなく、異性体分子の全エネルギーの差によって説明可能であることを強調しておきたい。

3) β -クロルビニルエチルエーテル

前項(2)で述べたように、 β -クロルビニルエチルエーテルは、熱化学的にトランス体よりシス体が安定である。アルケニルエーテル類について上で展開した議論が β -クロルビニルエーテルにも適用されるなら、トランス体の銀イオン錯体はシス体のものよりも安定でなければならない。このことは実際に実験的に確められ、 $K_{\text{トランス}} = 0.59$ $K_{\text{シス}} = 0.39$ であった。

シス体がより安定であるもう一つの例である 1, 2-ジクロルエチレンの場合にも同様に、 $K_{\text{トランス}} = 0.40$, $K_{\text{シス}} = 0.25$ という結果を与え、予想と一致した。これらの場合には立体ひずみ緩和の考え^{31,32)}では錯体の相対安定性を説明できない。

4. 核置換フェニルビニルエーテルのカチオン重合⁹⁾

カチオン重合性に対する置換基効果を加水分解の場合と比較して検討するために、フェニルビニルエーテル (M_1) とその核置換体 (M_2) の共重合を行なった。共重合はトルエン中、 -78°C で、四塩化スズを触媒に用いて行なった。重合の進行は未反応モノマーを経時的にガスクロマトグラフィーで定量し追跡した。テトラリンを定量のために内部基準物質として用いた。モノマー反応性比は観測されたコモノマー組成の変化から、Mayo-Lewis の共重合式の積分型を用いて計算した。

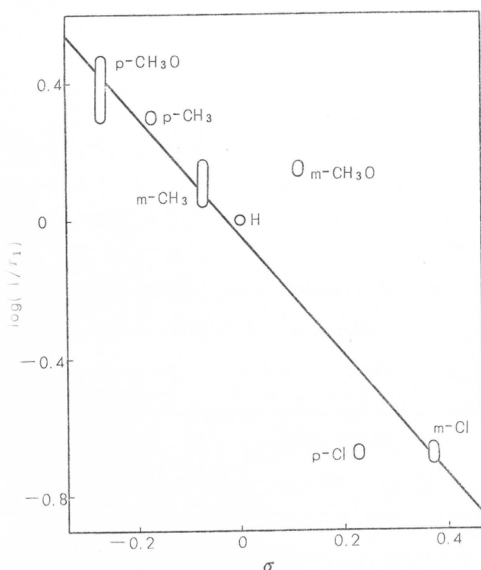
第5表 置換フェニルビニルエーテル (M_2) とフェニルビニルエーテル (M_1) の共重合

Substituent	r_1	r_2	σ	r_2/r_1	$r_1 r_2$
p-CH ₃ O	0.42 $\pm$ 0.09	2.1 $\pm$ 0.2	-0.268	5.0	0.86
p-CH ₃	0.50 $\pm$ 0.01	1.61 $\pm$ 0.02	-0.170	3.2	0.81
m-CH ₃	0.79 $\pm$ 0.13	1.5 $\pm$ 0.09	-0.069	1.9	1.16
m-CH ₃ O	0.71 $\pm$ 0.02*	1.1 $\pm$ 0.03*	0.115	1.55	0.79
p-Cl	4.6 $\pm$ 0.2	0.25 $\pm$ 0.02	0.227	0.54	1.15
m-Cl	4.6 $\pm$ 0.3	0.19 $\pm$ 0.03	0.373	0.41	0.83

SnCl₄, 1%; トルエン; -78°C * -40°C における値

第5表にモノマー反応性比, r_1 および r_2 , をまとめて示した。第5表を見てすぐわかることは、置換基がより電子供与的であるほど置換フェニルビニルエーテルの重合性が高いことである。また積 $r_1 r_2$ は十分に1に近いから、生長ポリマー鎖末端のモノマー選択はベルヌイ試

行によっていることになる。生成共重合体の元素分析値は、観測されたモノマー反応性比から計算した値とよく一致した。



第8図 核置換フェニルビニルエーテルのカチオン共重合

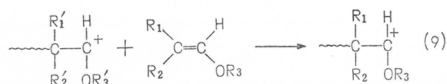
$1/r_1$ と σ 値の直線関係から明らかである。この共重合はベルヌイ試行で起っていることが明らかになったから、観測されたモノマー反応性比は種々のエーテルの β -炭素局在化エネルギーの尺度とみなすことができる。この見方によれば、 σ 値が置換フェニルビニルエーテルから生成したカルボニウムイオンの安定性の尺度になることを示している。さらに第3図の結果とあわせて考えると、カルボニウムイオンの安定性が不飽和エーテルの加水分解速度を決める主要因子であるという結論が上の見方によって支持される。

5. 極性オレフィンのシストランス共重合

α, β -ジ置換オレフィン是一般にラジカル重合しにくい、イオン重合によりしばしば高重合度のポリマーを与える。しかしながらこのようなオレフィンの幾何異性体間の相対的イオン重合反応性に関する研究は、現在までのところほとんど報告されていない^{36,37)}。このような α, β -ジ置換オレフィンの重合に関する研究は、立体特異性重合におけるビニルモノマーの挙動、とくに二重結合の開鎖様式を知る上に非常に有用な結果を与えることが期待される。

1) アルケニルエーテル類のカチオン共重合¹⁰⁾

若干のアルケニルアルキルエーテルの幾何異性体の相対的カチオン重合性を知るために、これらのシストランス共重合ならびにそれぞれの異性体のビニルイソブチルエーテルとの共重合を研究した。共重合は塩化メチレン中、 -78°C で、三フッ化ホウ素エーテル錯体を触媒に



用いて行なった。モノマー消費速度をガスクロマトグラフィーで追跡し、モノマー反応性比は

第8図に $\log 1/r_1$ をハメットの σ 値に対してプロットして示した。実験誤差を考慮すれば $\log(1/r_1)$ 対 σ の直線関係は非常に良好であるといえよう。しかし、 $m\text{-CH}_3\text{O}$ 基に対する点が直線から大きくはずれているのが目につく。 $m\text{-CH}_3\text{O}$ の同様なズレはスチレンのカチオン重合の場合にも見られ、考察されている³⁴⁾。本研究では、 $m\text{-CH}_3\text{O}$ 誘導体に限って -78°C では反応系中で多量の黄色沈殿を生成して重合しないため、 -40°C で重合した。しかし、ハメット関係からの大きなズレが重合温度のちがいのみに基づくとは考えられない。この奇妙な現象に関する説明については、さらに検討の必要がある。

しかしながら、スチレンの共重合に見られたようなパラ置換基の異常な活性化効果³⁴⁾が、フェニルビニルエーテルのカチオン重合の連鎖生長反応には働いていないことは $\log$

共重合式の積分型を用いて計算した。重合中にどちらの異性体も異性化反応を起していないことを確めた。

第6表 シス-およびトランス-アルケニルアルキルエーテルの共重合モノマー反応性比*¹

Monomer	r_c	r_t	$1/r_t$	$r_c r_t$	$(r_c/r_t)^{1/2}$
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	1.37 ± 0.28	0.72 ± 0.16	1.39	0.99	1.38
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO} \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9$ * ²	1.35 ± 0.05	0.74 ± 0.05	1.35	1.00	1.35
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO} \cdot i\text{-C}_4\text{H}_9$	2.21 ± 0.02	0.46 ± 0.01	2.18	1.02	2.19
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	1.23 ± 0.06	0.92 ± 0.04	1.09	1.13	1.16
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	1.76 ± 0.08	0.23 ± 0.01	4.35	0.40	2.77
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	1.16 ± 0.05	0.88 ± 0.03	1.14	1.02	1.15

*¹ $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1—5% ; CH_2Cl_2 solv., -78°C

*² Higashimura et al.

第6表にシス-トランス共重合で得られたモノマー反応性比, r_c および r_t , をまとめて示した。検討したすべてのエーテルについてシス体がトランス体よりも反応性が高くなっている。表の最後の列はトランス体に対するシス体の相対反応性の平均値を示している。

第6表のデータから, プロペニルエーテル ($R_1=\text{CH}_3$) のときには積 $r_c r_t$ は事実上1に等しいが, β -置換基 R_1 がかさ高くなるにしたがって明らかに1からずれてくることがわかる。すなわち, R_1 がかさ高い場合には, シスあるいはトランス体から生成した末端カルボニウムイオンは構造的に異なり, モノマーの異性体に対して異なる選択性 ($r_c \neq 1/r_t$) を示している。ポリマー末端単位における炭素-炭素結合まわりの回転は阻害されており, 低温カチオン重合においてはポリマー末端は完全には自由でないということが結論される。

第7表 アルケニルエーテル (M_1) とビニルイソブチルエーテル (M_2) との共重合モノマー反応性比*

M_1	r_1	r_2	$1/r_2$	$r_1 r_2$	r_1/r_2
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	1.30 ± 0.02	0.92 ± 0.02	1.09	1.20	1.41
<u>cis</u> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	2.25 ± 0.09	0.23 ± 0.06	4.35	0.52	9.78
<u>trans</u> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	1.44 ± 0.02	0.56 ± 0.02	1.79	0.81	2.58
<u>cis</u> - $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	0.81 ± 0.03	0.26 ± 0.03	3.85	0.21	3.12
<u>trans</u> - $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	0.69 ± 0.02	1.53 ± 0.14	0.65	1.05	0.45
<u>cis</u> - $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	0.09 ± 0.04	1.71 ± 0.20	0.58	0.15	0.053
<u>cis</u> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOi-C}_4\text{H}_9$	2.20 ± 0.14	0.29 ± 0.05	3.45	0.66	7.59
<u>trans</u> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOi-C}_4\text{H}_9$	0.90 ± 0.03	1.04 ± 0.05	0.96	0.94	0.86
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	0.00 ± 0.01	1.48 ± 0.03	0.68	0	0

* $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ca. 1% ; CH_2Cl_2 solv., -78°C .

第7表には種々のアルケニルアルキルエーテル (M_1) とビニルイソブチルエーテル (M_2) の共重合結果を示した。 $1/r_2$ はビニルイソブチルエーテルから生成した末端カチオンに対するアルケニルエーテルの相対反応性をビニルイソブチルエーテルを基準にして示している。ビニルエーテルの反応性に対する β -メチル置換は, それがシス置換であるかトランス置換であるかにより4あるいは1.6倍の活性化効果を示す。同様の効果はビニルイソブチルエーテルに対しても見られる。したがって, β -メチル基はビニルエーテルの重合に対して立体障害の影響はあらわさないとはいえる。

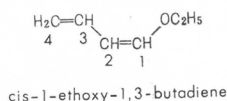
それに反して, β 位にジメチル置換するとビニルエーテルの反応性は大幅に減少する。ジ置

換体であるイソブテニルエチルエーテルの場合には単独重合能がほとんどない ($r_1=0$) にもかかわらず, ビニルエーテル末端に対してはビニルエチルエーテルとくらべてもあまり反応性が低下していない ($r_2=1.48$) という事実は注目に値する。これはイソブテニルエーテル攻撃に際して避けられないカルボニウムイオンとの立体反撥の効果の大きさによって説明できる。

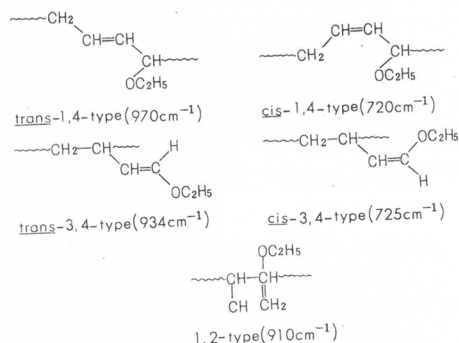
同様に, β -イソプロピルビニルエチルエーテルの場合にも, r_1 の値は $1/r_2$ よりも非常に小さい。 β -炭素まわりのかさ高い置換基はカチオン重合においてはかなりはっきりと立体効果をあらわすことが明白であり, 同じ化合物の酸触媒加水分解にはそのような効果が見られないのとくらべて対照的である。

2) 1-エトキシ-1,3-ブタジエンのカチオン重合¹¹⁾

1-アルコキシ-1, 3-ブタジエンの重合に関しては, 過酸化物による重合³⁸⁾, 高温における酸触媒による重合^{38, 39)}, チェグラー型触媒による重合⁴⁰⁾が簡単に報告されているにすぎない。そして, 生成ポリマーの化学構造などに関してはほとんど何も知られていない。ここでは, 種々のカチオン触媒を用いて低温で生成したポリマーの構造とシス-およびトランス-1-エトキシ-1, 3-ブタジエンの反応性を検討する。



ポリマー構造については, 半定量的ではあるが, 赤外吸収スペクトルにより色々な型の二重結合の CH 面外変角振動に基づく吸収の強度から 定量を行なった。構造決定に用いた吸収帯は次のごとくである。



トランス-1-エトキシ-1, 3-ブタジエンの重合結果を第8表に示した。トルエン中でチェグラー型触媒あるいは有機金属触媒を用いて得られたポリマーはクロロホルム可溶であったが, n-ヘプタン中で同じ触媒を用いて得られたポリマー および 金属ハロゲン化合物によって生成したポリマーはクロロホルムに不溶であり, おそらく架橋反応が起ったのであろう。硫酸アルミニウム-硫酸錯体を用いて得られたポリマーは 非常にかたいものであった。赤外分析によるとこれらのポリマーはすべて主としてトランス-1,4型のものであり, 重合条件によるポリマー構造のちがいはほとんど見られなかった。ただ, 溶剤をトルエンから n-ヘプタンに変えることによりトランス-3, 4構造がわずかに増大した。

第9表にシス-トランス混合モノマーの予備的な重合結果を示す。第8表の結果とくらべて顕著なことは 1, 2型のポリマー構造が明らかに含まれていることである。トランスモノマーの単独重合体には 1, 2型の構造単位は全く含まれていなかったのだから, シス-トランス

第8表 トランス-1-エトキシ-1,3-ブタジエンの重合

No.	Catalyst	Solvent	Polym'n. time (hr)	Yield (g)	[η]	Structure		
						1,4-	1,2-	3,4-
49	AlEt ₃ -TiCl ₄	toluene	22.0	83	1.78	90	0	10
73	AlEt ₃ -TiCl ₄	n-heptane	12.0	40	—	85	0	15
21	AlEt ₃ -SnCl ₄	toluene	7.5	78	—	85	0	15
74	AlEt ₃ -SnCl ₄	n-heptane	12.0	80	—	80	0	20
53	AlEtCl ₂	toluene	16.0	94	—	90	0	10
56	AlEt ₂ Cl	toluene	16.0	22	2.00	90	0	10
54	BF ₃ OEt ₂	toluene	24.0	94	—	85	0	15
31	BF ₃ OEt ₂	n-heptane	3.2	34	—	80	0	20
52	TiCl ₄	toluene	24.0	42	—	85	0	15
58	SnCl ₄	toluene	23.0	98	—	80	0	20
A-6	Al ₂ (SO ₄) ₃ - xH ₂ SO ₄	toluene	0.8	67	2.00	95	0	5

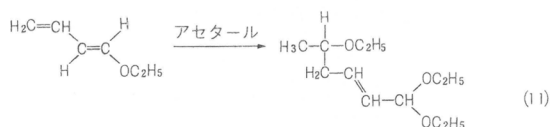
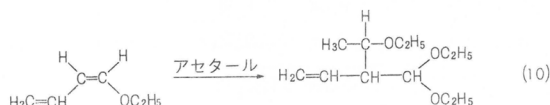
Polym'n. condition: Toluene, 10 ml; monomer, 1 ml; catalyst, 1 mole% to monomer; temp., -78°C. (in A-6 room temp.)

第9表 シスおよびトランス-1-エトキシ-1,3-ブタジエンの重合

Catalyst	Monomer composition		Temp. (°C)	Polym'n. time (days)	Yield (%)	Polymer structure				
	Cis- (%)	Trans- (%)				Trans 1,4	Trans 3,4	Cis 3,4	Cis 1,2	Cis 1,4
BF ₃ ·OEt ₂	40.2	59.8	-78	2	100	60	5	5	30	0
AlEt ₃ - TiCl ₄	44.3	55.7	-78	5	75	70	10	0	20	0
Al ₂ (SO ₄) ₃ - xH ₂ SO ₄	36.6	63.4	room temp.	1	25	76	17	0	6	0

Polym'n. condition: Toluene, 10 ml.; monomer, 1 ml.; catalyst, 1 mole % to monomer.

体の共重合によって生成した1,2構造は、トランス体とシス体間の交差生長反応あるいはシス体の単独生長反応の際に生成したことになる。この点に関してはもっと詳しい研究が必要であるが、酸触媒によるアセタール、CH₃CH(OC₂H₅)₂の付加の場合にはトランス体は1,4-付加物しか与えないのに対して、異性体混合物は1,2付加物と1,4付加物の混合物を与えるという事実は興味深い。

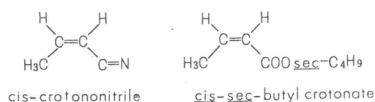


トランス-1-エトキシ-1,3-ブタジエンはシス体よりも安定であり、しかもカチオン重合および酸触媒エタノール付加において高反応性を示す。

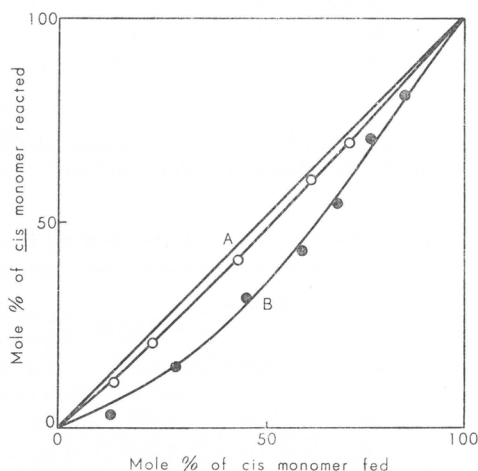
3) クロトン酸ニトリルとエステルのアニオン重合¹²⁾

チーグラ-ナッタ型触媒によるシスおよびトランス-ブテン-2の重合例⁴¹⁾を除けば、アニ

オン重合において α, β -ジ置換オレフィンの幾何異性体の相対反応性を調べた例は皆無である。ここでは、クロトン酸ニトリルとクロトン酸 sec-ブチルのシス体とトランス体の相対重合反応性を二三のアニオン触媒を用いて極性および非極性溶媒中で検討する。



シスおよびトランスクロトン酸ニトリル混合物を -78°C で適当な触媒存在下に共重合させた。重合反応はガスクロマトグラフィーで追跡した。モノマー反応性比, r_c および r_t , は Fineman-Ross の方法によって求めた。



第9図 シスおよびトランスクロトン酸ニトリルの共重合
A: Na ナフタレン, THF 中
B: LiAlH_4 , エーテル中

第10表 シスおよびトランスクロトン酸ニトリルの共重合反応性比

Catalyst	Solvent	r_{cis}	r_{trans}	$1/r_{\text{cis}}$	$r_t r_c$	r_t/r_c
Li Naphthalene	THF	0.98 ± 0.10	0.96 ± 0.04	1.02	0.94	0.98
Na Naphthalene	THF	0.97 ± 0.04	1.13 ± 0.02	1.03	1.10	1.16
K Naphthalene	THF	0.94 ± 0.04	1.05 ± 0.02	1.06	0.99	1.12
PhMgBr	n-Hexane	0.79 ± 0.31	1.55 ± 0.11	1.27	1.22	1.96
LiAlH_4	Ether	0.92 ± 0.21	2.64 ± 0.06	1.09	2.43	2.87
LiAlH_4	THF	1.48 ± 0.54	4.09 ± 0.18	0.676	6.05	2.76

Polym'n. temp. : -78°C . except for PhMgBr

第10表に種々の重合条件で得られた r_c および r_t 値を示して比較する。第9図にはシス・トランス共重合曲線の対照的な二例を示す。第10表および第9図から明らかなように、幾何異性体の共重合挙動は溶剤および触媒の種類によって非常に異なっている。

この研究に用いられた触媒は便宜的に次の二つのグループに分けられる。一つはナフタレン・アルカリ金属であり、他は臭化フェニルマグネシウムと水素化リチウムアルミニウムを含む。前表はメタクリル酸メチルをテトラヒドロフラン中で重合させてアタクチックポリマーを与えるのに対して、後者は高いイソタクチックあるいはシンジオタクチックなポリメタクリル

酸メチルを与える立体特異性触媒として知られている⁴²⁾。このことを考えると、第10表の結果から次のようにいえよう。

クロトン酸ニトリルの幾何異性体は非立体特異的な触媒-溶剤の系ではほとんど等しい反応性を示すのに対して、立体特異的触媒によるとトランス体がシス体よりも高い反応性を示す。

第11表 シス-およびトランス-クロトン酸 sec-ブチルの重合

Catalyst	Solvent	cis-Monomer	trans-Monomer
CaZnEt ₄	Toluene	0.0% (4 days)	93.8% (2 days)
LiAlH ₄	Ether	0.0% (12days)	34.7% (4 days)
LiAlH ₄	THF	0.0% (12days)	55.2% (4 days)

Polym'n. temp. : -78°C.

第11表に見られるように、クロトン酸 sec-ブチルの場合には立体特異的触媒によってはトランス体のみが重合可能であった。シス-クロトン酸エステルは全く重合しないばかりか、トランス体との共重合においても共重合しなかった。

線状ポリマーにおける立体特異性の原因として、一般に付加するモノマーとポリマー末端(あるいはどちらか一方)が触媒に配位することにより、規則的に配列することが考えられている。このことがここで用いた重合系でも事実であるとすれば、上の実験結果はこの配位段階がクロトン酸ニトリルとエステルのトランス体の反応に有利になっていることを示唆している。

重合反応性と立体特異性との関連についての研究は現在進行中である。

6. 不斉誘導重合における触媒作用

1) β -ビニルアクリル酸エステルの不斉誘導重合¹³⁾

Natta とその協同研究者⁴³⁾は(R) 2-メチルブチルリチウムおよびn-ブチルリチウム-1-メンチルエチルエーテル系を触媒に用いてソルビン酸エステルおよび β -スチリルアクリル酸ブチルの不斉誘導重合にはじめて成功した。それにひきつづき、二つのブタジエン誘導体、1, 3-ペンタジエン⁴⁴⁾および1-フェニルブタジエン⁴⁵⁾、の同様の重合が(R) 2-メチルブチルリチウム、トリエチルアルミニウム-チタン1-メントキシドおよびn-ブチルリチウム-1-メンチルエチルエーテル系を触媒に用いて行なわれた(第12表参照)。本研究の目的は β -ビニルアク

第12表 置換ブタジエンの不斉誘導重合

Literature work		This work
$\begin{array}{c} *C=C-C=C \\ \\ Me \end{array}$	$\begin{array}{c} *C=C-C=C* \\ \quad \\ Me \quad COOMe \end{array}$	$\begin{array}{c} C=C-C=C* \\ \\ COOMe \end{array}$
$\begin{array}{c} *C=C-C=C \\ \\ Ph \end{array}$	$\begin{array}{c} *C=C-C=C* \\ \quad \\ Me \quad COOBu \end{array}$	$\begin{array}{c} C=C-C=C* \\ \\ COOEt \end{array}$
	$\begin{array}{c} *C=C-C=C* \\ \quad \\ Ph \quad COOBu \end{array}$	$\begin{array}{c} C=C-C=C* \\ \\ COO \cdot n-Bu \end{array}$
		$\begin{array}{c} C=C-C=C* \\ \\ COO \cdot t-Bu \end{array}$

C* は不斉炭素になる炭素原子を示す。

リル酸のメチル, エチル, *n*-ブチル および *t*-ブチルエステルが光学活性アルコキシド-有機金属系触媒を用いて光学活性ポリマーに重合されるかどうかを調べることである。

重合はトルエン中, -78°C で時々振盪しながら行なった。ポリマーの精製はベンゼン-メタノールから3回再沈澱を行なうことによって達成した。

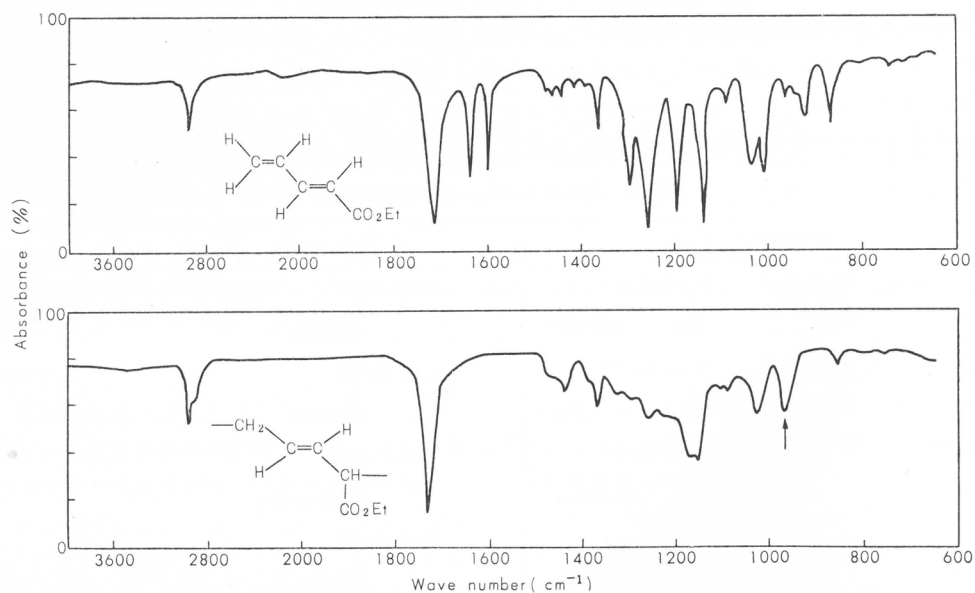
第13表 光学活性触媒によって得られたポリ- β -ビニルアクリル酸エステルの分子旋光度

Catalyst	Cocatalyst	$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ COOEt	$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ COOMe	$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ COOBu^n	$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ COOBu^t
<i>n</i> -BuLi	2Menth [*] OEt	+ 7.4 (1.0)			0 (0.8)
<i>n</i> -BuLi	2Born [*] OEt	- 1.1 (1.5)			0 (1.7)
<i>n</i> -BuLi	2Menth [*] ONa	-17.7 (1.7)	- 2.7 (0.3)	0 (1.3)	
<i>n</i> -BuLi	2Born [*] ONa	+ 7.5 (0.2)	+ 3.1 (0.4)	+ 7.2 (1.9)	+ 8.6 (0.4)
<i>n</i> -BuLi	Ti [OMenth [*]] ₄	+ 9.1 (—)			
CaZnEt ₄	2Born [*] OEt	+ 1.4 (1.2)			

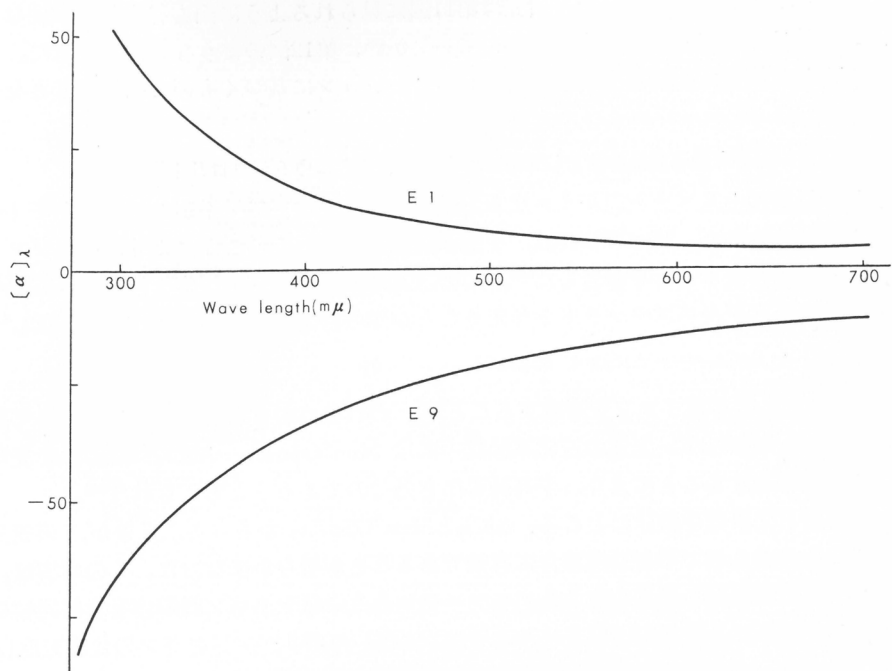
カッコ内の数は極限粘度 (dl/g) を示す。

得られたポリマーの分子旋光度と極限粘度を第13表に示した。*n*-ブチルリチウムとともに用いる場合には, アルコキシドがエーテルなどよりも共触媒として有効であることがわかった。臭化フェニルマグネシウム, 水素化リチウムアルミニウム, ナトリウム *t*-ブトキシドおよびエチルリチウムはメタノール不溶のポリマーを与えなかった。

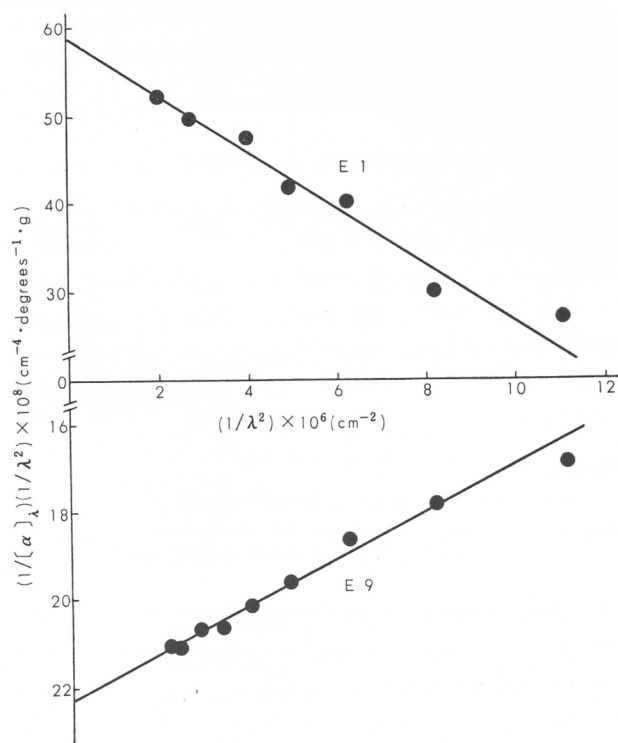
赤外吸収スペクトルによると, 用いたモノマーはほとんど完全にトランス構造を有し, 生成ポリマーは主としてトランス-1, 4構造であった。一例としてエチルエステルの場合のスペクトルを第10図に示した。極限粘度の大きいポリマーは強いゴム状であり, 極限粘度が小さいものはもろい固体あるいはペースト状であった。



第10図 β -ビニルアクリル酸エチルとそのポリマーの赤外吸収スペクトル



第11図 ポリ-β-ビニルアクリル酸エチルの旋光分散曲線



第12図 Drude の単項式の適用

ポリマーのベンゼン溶液の旋光分散曲線は第11図に見られるように山も谷もない単純なものであった。曲線は Drude の単項式にきれいにしたが、第12図のような直線を与えた。このことは観測された旋光度が溶液中の特殊なコンホメーションに基づくものではないことを示している。

2) ベンゾフランの不斉誘導重合触媒としてのメントキシアルミニウムジクロリド¹⁴⁾

われわれは以前にトリエチルアルミニウムと四塩化スズの均一二元系がトルエン中で (-)メントキシトリエチルスズ, $\text{Men}^*\text{OSnEt}_3$, を第三成分として加えることにより, ベンゾフランの不斉誘導重合を行なうことを報告した⁴⁶⁾。この二元系は容易に交換反応を行ない, 三塩化アルミニウムとトリエチルスズクロリドを与えることが知られている。生成物はさらに $(\text{Et}_3\text{Sn}^+$



$\cdots\text{AlCl}_4^-)n$ のような多重イオンを形成することが, われわれのさらに古い研究によって証明されている⁴⁷⁾。したがって, 上述の三元系触媒中には $\text{Men}^*\text{OSnEt}_3 \cdots \text{AlCl}_4^-$ のような光学活性な対イオンが存在することにより, 不斉誘導に有効なのであらうと考えられた⁴⁶⁾。

この考えに沿って研究を続けたところ, AlCl_3 と $\text{Men}^*\text{OSnEt}_3$ からなる二元系が, 両成分のモル比が 1 : 1 のところで不斉誘導重合に有効であることが明らかになった。この事実は, メントキシスズ化合物と同じ構造を有するゲルマニウムあるいはシリコン誘導体を含む同様な二元系でも同じであった。第14表に見られるように, 生成したポリベンゾフランの比旋光度 $[\alpha]_D$ は +10 から +40 の範囲にあった。さらに, エチルアルミニウムジクロリドとメントールの系も不斉誘導重合に有効であることがわかった (第15表参照)。

第14表 AlCl_3 —(-)- $\text{Men}^*\text{OMEt}_3$ 系によるベンゾフランの重合 (M=Si, Ge, Sn)

Catalytic system (molar ratio)	Polymeriza- tion time (hr)	Conv. (%)	$[\alpha]_D^{20}$ (°)	$[\eta]$ (dl*/g)
AlCl_3 - Men^*OEt				
1 : 1	5	16.4	0	0.38
AlCl_3 - $\text{Men}^*\text{OSiEt}_3$				
1 : 1	68	10.0	+ 10.4	1.22
AlCl_3 - $\text{Men}^*\text{OGeEt}_3$				
1 : 1	63	12.0	+ 34.5	1.93
1 : 1	2.5	26.4	+ 11.3	1.78
AlCl_3 - $\text{Men}^*\text{OSnEt}_3$				
1 : 1	0.25	53.5	+ 25.1	1.60
1 : 1	2.5	12.1	+ 38.8	1.60
1 : 1.5	102	0	—	—
Et_3SnCl - $\text{Men}^*\text{OSnEt}_3$				
1 : 1	168	0	—	—

Solvent, toluene ; polymerization temp., -75°C.

こうして見ると, われわれのメントキシ基を含む触媒系も, Natta ら⁴⁸⁻⁵⁰⁾ が最初にベンゾフランの重合に用いた AlCl_3 あるいは EtAlCl_2 と光学活性物質からなる二元系触媒も, 本質的には同じものなのではないかと思われるようになった。しかし, 真の触媒種が何であるかという問題に対する決定的な結論はまだ出ていない。真の触媒種を知ることこそ不斉誘導過程の機構を知るために, 最も重要であることには間違いないのではあるが。

第15表 メントキシ基を含む種々の触媒によるベンゾフランの重合

Catalytic system	Polym'n. time	Conv. (%)	$[\alpha]_D^{20}$ (°)
$\text{AlCl}_3\text{-Men*OH}$	4 days	0	—
$\text{EtAlCl}_2\text{-Men*OH}$	2 hrs.	35.2	+ 30.74
Men*OAlCl_2	1 day	3.8	+ 57.53
Men*OAlCl_2	3 days	6.2	+ 79.40
$\text{Men*OAlCl}_2\text{-Et}_3\text{SnCl}$	2 days	4.1	+ 77.25
$\text{Men*OAlCl}_2\text{-EtAlCl}_2$			
0 : 1	5 sec.	100	0
1 : 0.1	5 sec.	100	0
1 : 0.05	5 sec.	100	0
1 : 0.025	13 hrs.	15.2	+ 27.46

In toluene at -75°C . $[\text{Catalyst}] / [\text{Benzofuran}] = 0.05$ $[\text{Benzofuran}] = 1.0\text{mole/l.}$

このような事情からわれわれはさらにくわしく触媒系の性質を調べて見た。そして、アルミニウムとメントキシル成分からなるわれわれの二元系は容易に交換反応を行なって、メントキシアルミニウムジクロリドの二量体を与えることが明らかになった。



二量体, $(\text{Men*OAlCl}_2)_2$ は結晶の形で単離された。精製後収率61%；分子量498；融点, $72 - 75^\circ\text{C}$ ； $[\alpha]_D^{20} = -39.1^\circ$ （トルエン中）。元素分析, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OAlCl}_2$ に対する 計算値：C, 47.45；H, 7.57；Al, 10.66；Cl, 28.01。観測値：C, 47.30；H, 7.61；Al, 10.84；Cl, 27.76。

結晶二量体のトルエン溶液がベンゾフランの不斉誘導重合に有効であることも確められ、結果は第15表に示したとおりである。 $[\alpha]_D$ 値は 79.4° という高い値を示した。メントキシアルミニウム化合物の二量体は重合速度という点ではあまり活性ではないが、不斉誘導に関してはもとの二元系よりもはるかに有効である。以上の結果を総合すると、われわれの多成分系の真の触媒種は $(\text{Men*OAlCl}_2)_2$ であるという結論に落ち着くように思われる。

この二量体の橋かけ構造についても赤外および核磁気共鳴スペクトルで研究された。その結果についてはまた別の機会に報告する。

引用文献

- 1) T. Fueno, T. Okuyama, O. Kajimoto and J. Furukawa, Preprints of papers presented at the IUPA CInternational Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo-Kyoto, 1966.
- 2) T. Okuyama, T. Fueno, H. Nakatsuji and J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5826 (1967).
- 3) T. Fueno, I. Matsumura, T. Okuyama and J. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 818 (1968)
- 4) T. Okuyama, T. Fueno, and J. Furukawa, to be published.
- 5) T. Okuyama, Y. Yonezawa, T. Fueno and J. Furukawa, to be published.
- 6) T. Fueno, O. Kajimoto and J. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 782 (1968).
- 7) T. Fueno, O. Kajimoto, T. Okuyama and J. Furukawa, *ibid.*, **41**, 785 (1968).

- 8) T. Okuyama, T. Fueno and J. Furukawa, to be published.
- 9) T. Fueno, I. Matsumura and J. Furukawa, to be published.
- 10) T. Okuyama, K. Uyeo, T. Fueno and J. Furukawa, *J. Polymer Sci.* A-1, **6**, 993, 1001 (1968).
- 11) K. Arimoto, T. Tsunetsugu, T. Fueno and J. Furukawa, to be published.
- 12) Y. Kobuke, T. Fueno and J. Furukawa, *J. Polymer Sci.*, A-1, **5**, 2701 (1967).
- 13) T. Tsunetsugu, T. Fueno and J. Furukawa, to be published.
- 14) Y. Hayakawa, T. Fueno and J. Furukawa, *J. Polymer sci.*, A-1, **5**, 2099 (1967).
- 15) L. A. Kiprianova and A. F. Rekasheva, *Dokl. Akad. Nauk S. S. R.*, **142**, 589 (1962).
- 16) D. M. Jones and N. F. Wood, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5400.
- 17) T. H. Fife, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1084 (1965).
- 18) A. Ledwith and H. J. Wood, *J. Chem. Soc. (B)*, **1966**, 753.
- 19) W. M. Schubert and B. Lamm, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 120 (1966).
- 20) T. Fueno, T. Okuyama and J. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 569 (1966).
- 21) E. Winterfeldt, *Ber.*, **96**, 3349 (1963).
- 22) D. M. Golden, K. W. Egger and S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5416 (1964).
- 23) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
- 24) L. J. Andrews and R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3113 (1950).
- 25) T. Fueno, T. Okuyama, T. Deguchi and J. Furukawa, *ibid.*, **87**, 170 (1965).
- 26) T. Fueno, T. Okuyama and J. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2094 (1966).
- 27) S. Winstein and H. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 836 (1938).
- 28) H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **20**, 279, 285, 1554 (1952); **21**, 415 (1953).
- 29) M. J. S. Dewar and P. J. Grisdale, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3539, 3548 (1962).
- 30) Y. Yukawa, Y. Tsuno, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. (Nipponkagaku Zasshi)*, **86**, 873 (1965).
- 31) M. A. Muhs and F. T. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4697 (1962).
- 32) R. J. Cvetanović, F. J. Duncan, W. E. Falconer and R. S. Irwin, *ibid.*, 1827 (1965).
- 33) R. B. Turner, D. B. Nettleton and M. Perelman, *ibid.*, **80**, 1430 (1958).
- 34) C. G. Overberger, L. H. Arond, D. Tanner, J. J. Taylor and T. Alfrey, Jr., *ibid.*, **74**, 4848 (1952).
- 35) T. Fueno, T. Tsuruta and J. Furukawa, *J. Polymer Sci.*, **40**, 499 (1959).
- 36) C. G. Overberger, D. Tanner and E. M. Pearce, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4566 (1958).
- 37) A. Mizote, S. Kusudo and T. Higashimura, Abstract of papers presented at 19th Annual Meeting of Japan Chem. Soc., 1966, p. 108.
- 38) W. Flaig, *Ann.*, **568**, 1 (1950).
- 39) A. Lendle, German Patent 847, 349 (1952).
- 40) R. F. Heck and D. S. Breslow, *J. Polymer Sci.*, **41**, 521 (1959).
- 41) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti and I. Pasquon, A. Valvassori and A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3343 (1961).
- 42) T. Tsuruta, T. Makimoto and Y. Nakayama, *Makromol. Chem.*, **90**, 12 (1966).
- 43) G. Natta, M. Farina, M. Donati and M. Peraldo, *Chem. e Ind. [Milano]*, **42**, 1362 (1960).
- 44) G. Natta, L. Porri and S. Valenti, *Makromol. Chem.*, **67**, 225 (1963).
- 45) A. D. Aliev, B. A. Krentsel and T. N. Fedostova, *Vysokomol. Soed.*, **7**, 1442 (1965).
- 46) Y. Takeda, Y. Hayakawa, T. Fueno and J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **83**, 234 (1965).
- 47) Y. Takeda, T. Okuyama, T. Fueno and J. Furukawa, *ibid.*, **76**, 209 (1964).
- 48) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo and G. Bressan, *ibid.*, **43**, 68 (1961).
- 49) M. Farina and G. Bressan, *ibid.*, **61**, 79 (1963).
- 50) M. Farina, G. Natta and G. Bressan, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 141 (1964).
- 51) H. Schmidbauer, *Ber.*, **97**, 255 (1964).

財団法人 日本化学繊維研究寄付行為

昭和11年 8月13日認可
昭和14年 8月22日改正
昭和15年 8月 2日改正
昭和19年 3月20日改正
昭和28年 9月 4日改正

第1章 総 則

第1条 この法人は、財団法人日本化学繊維研究所と称する。

第2条 この法人は、事務所を京都市左京区吉田町京都大学内に置く。

第2章 目的及び事業

第3条 この法人は、化学繊維工業に関し、学界と業界との関係を密にし、学術の進歩と産業の発展を図ることを目的とする。

第4条 この法人は、前条の目的を達成するために次の事業を行う。

1. 化学繊維に関する研究者及び団体に対する研究資金の交付
2. 化学繊維に関する研究及び調査
3. 研究結果の発表会の開催及び研究成果の刊行
4. 化学繊維に有要な発明をした者に対する発明奨励金の交付
5. その他前条の目的を達成するために必要な事業

第3章 資産及び会計

第5条 この法人の資産は、次の通りである。

1. この法人設立当初伊藤万助の寄付にかか
る金20万円
2. 資産から生ずる果実
3. 事業に伴う収入
4. 寄付金品及補助金
5. その他の収入

第6条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の2種類とする。

基本財産は、別紙財産目録のうち基本財産の部に記載する資産及び将来基本財産に編入された資産で構成する。

運用財産は、基本財産以外の財産とする。

但し、寄付金品であって、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

第7条 この法人の基本財産のうち現金は、理事会の議決によって確実に有価証券を購入するか、又は確実に信託銀行に信託するか、あるいは定期預金として理事長が保管する。

第8条 基本財産は、消費し、又は担保に供してはならない。但し、この法人の事業遂行上やむをえない事由があるときは、理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けて、その一部に限り処分することができる。

第9条 この法人の事業遂行に要する費用は、資産から生ずる果実、及び事業に伴う収入等その運用財産をもって支弁する。

第10条 この法人の事業計画及びこれに伴う収支予算は、毎会計年度開始前理事長が編成し、理事会の議決を経て文部大臣に報告しなければならない。

収支予算を変更した場合も同じである。

第11条 この法人の決算は、会計年度終了後2ヵ月以内に理事長が作成し、財産目録及び事業報告書並びに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて、理事会の承認を受け文部大臣に報告しなければならない。

この法人の決算に剰余金があるときは、理事会の議決を経て、その1部若しくは全部を基本財産に編入し、又は翌年度に繰越すものとする。

第12条 収支予算で定めるものを除く外、新たに義務の負担をし、又は権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けなければならない。

予算内の支出をするため、その会計年度内の収入をもって償還する一時借入金以外の借入金についても同じである。

第13条 この法人の会計年度は、毎年4月1日に始まり翌年3月31日に終る。

第4章 役員及び職員

第14条 この法人には次の役員を置く。

理事 11名以上17名以内（内理事長1名 常務理事3名）

監事 3名以上5名以内

第15条 理事及び監事は、評議員会においてあらかじめ推薦した者のうちから理事長がこれを任命する。

第16条 理事のうちに理事長1名、常務理事3名を置く。

理事長には、京都大学学長の職にある者を充てる。

常務理事は、理事の互選で定める。

理事長は、この法人の事務を総理し、この法人を代表する。

理事長に事故ある場合は、理事長があらかじめ指名した常務理事がその職務を代行する。常務理事は、理事長を補佐し、理事会の決議に基き日常の事務に従事し、及び評議員会の決議した事項を処理する。

第17条 理事は、理事会を組織し、この法人の業務を議決し執行する。

第18条 監事は、民法第59条の職務を行う。

第19条 この法人の役員の任期は、3年とする。

但し、再任を妨げない。

補欠による役員の任期は、前任期者の残任期間とする。

役員は、その任期満了後でも後任者が、就任するまでは、なお、その職務を行う。

第20条 役員は、有給とすることができる。

第21条 この法人の事務を処理するため、書記その他の職員を置く。

職員は理事長が任免する。

職員は有給とする。

第22条 この法人には、評議員若干名を置く。

評議員は、維持会員の推薦する個人並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

評議員には、第19条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは、「評議員」

と読み替えるものとする。

第23条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第5章 会 議

第24条 理事会は、毎年2回理事長が招集する。

但し、理事長が必要と認めた場合、又は理事現在数の3分の1以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは、臨時理事会を招集しなければならない。

会議の議長は、理事長とする。

第25条 理事会は、理事現在数の3分の2以上出席しなければ開くことができない。但し、書面をもって他の出席者に委任したものは、あらかじめ通知のあった事項については、これを出席者とみなす。

会議の議事は、出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。

第26条 評議員会は、この寄付行為に定めてあるものの外、次の事項を審議する。

1. 予算及び決算についての事項
2. 不動産の買入れ又は基本財産の処分についての事項
3. その他この法人の事務に関し理事長において必要と認めた事項

評議員会には、第24条及び前条を準用する。この場合において第24条及び前条中「理事会」及び「理事」とあるは「評議員会」及び「評議員」と読み替えるものとする。但し、会議の議長はそのつど出席評議員の互選により定めるものとする。

第27条 すべて会議には、議事録を作成し、議長及び出席者代表2名が署名なつ印の上、これを保存する。

第6章 賛 助 会 員

第28条 この法人の目的事業を賛助する者は、理事会の議決を経て賛助会員とする。

賛助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を賛助し、特

に功労のあった者で理事会の議決を経て推薦されたる者

2. 維持会員 この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦されたる維持会員は、毎年度維持会費を納めるものとする。

第7章 寄付行為の変更並びに解散

第29条 この寄付行為は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの3分の2以上の同意を経、且つ、文部大臣の認可を受けなければ変更することができない。

第30条 この法人の解散は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの4分の3以上の同意を経、且つ、文部大臣の許可を受けなければならぬ。

第31条 この法人の解散に伴う残余財産は、理事現在数の4分の3以上の同意を経、且つ、文部大臣の許可を受けて、この法人の目的を達成するために京都大学に指定寄付するものとする。

第8章 補 則

第32条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

付 則

この法人設立当時における役員は、設立者が選任する。
前項の役員が就任するまでは、設立者がその職務を行う。

財団法人日本化学繊維研究所役員名簿

理 事 長	奥 田 東	京都大学総長
常務理事	桜 田 一 郎	京都大学名誉教授
常務理事	堀 尾 正 雄	京都大学教授
常務理事	森 滋	ニチボー株式会社相談役
理 事	浅 野 清 重	京都大学事務局長
理 事	山 内 晃	三菱レイヨン株式会社取締役
理 事	田 川 知 昭	興国人絹パルプ株式会社常務取締役
理 事	高 木 竹 男	東邦レーヨン株式会社取締役
理 事	上 田 敬 造	鐘淵紡績株式会社取締役
理 事	小 林 治 男	東洋レーヨン株式会社取締役
理 事	藪 田 為 三	日本エクスラン工業株式会社相談役
理 事	米 田 豊	帝人株式会社専務取締役
理 事	大 杉 鉄 郎	倉敷レイヨン株式会社常務取締役
監 事	西間木久郎	京都大学事務局経理部長
監 事	中 沢 五 郎	旭化成工業株式会社常務取締役
監 事	伊 藤 寛	伊藤万株式会社取締役社長

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu

Vol. 25

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Vol. 25, 1968)

published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan,

日本化学纖維研究所 第25回講演集

昭和43年9月25日 印刷

昭和43年9月30日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行者 奥田 東

発行所 財団法人 日本化学纖維研究所

京都市左京区吉田 京都大学内

印刷所 協和印刷株式会社

京都市右京区西院清水町20

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu

Vol. 25

**(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 25, 1968)**