

2,3-ジフェニル-1,3-ブタジエンの合成と重合 およびその応用に関する研究

近 藤 順 治

応用化学科

(2001年8月30日受理)

Synthesis and Polymerization of 2,3-Diphenyl-1,3-butadiene and Studies on Its Application

Yoshiharu KONDO

Department of Applied Chemistry

(Received August 30, 2001)

Abstract

This review deals with the studies of syntheses, polymerizations, and applications of 2,3-diphenyl-1,3-butadiene (DPB) that have been carried out as one of a series of studies on phenyl-substituted-1,3-butadienes.

DPB was found to be synthesized in a high total yield of 52.3% by Grignard's method involving the reaction of α -bromostyrene Grignard reagent with acetophenone. In the radical and ionic polymerizations of DPB, the former gave good results, producing 1,4-addition polymer.

Reactions of DPB with alkaline earth metals were studied. As a result, it was found that DPB directly reacted with Mg metal in tetrahydrofuran and that the DPB-Mg complex obtained as the product was very reactive, though the complex could be stored for at least several years under appropriate conditions.

Various uses of DPB-Mg complex were extensively developed: 1) the use for anionic polymerization as an initiator that has two initiating points with a divalent counter-cation; 2) syntheses of novel monomers (silacyclopent-3-ene derivatives) and macromonomers by using the complex, and their polymerizations; 3) the preparation of polymeric Grignard; 4) application of the complex to a strong purification agent for anionic polymerization systems; 5) preparations of novel graft copolymers.

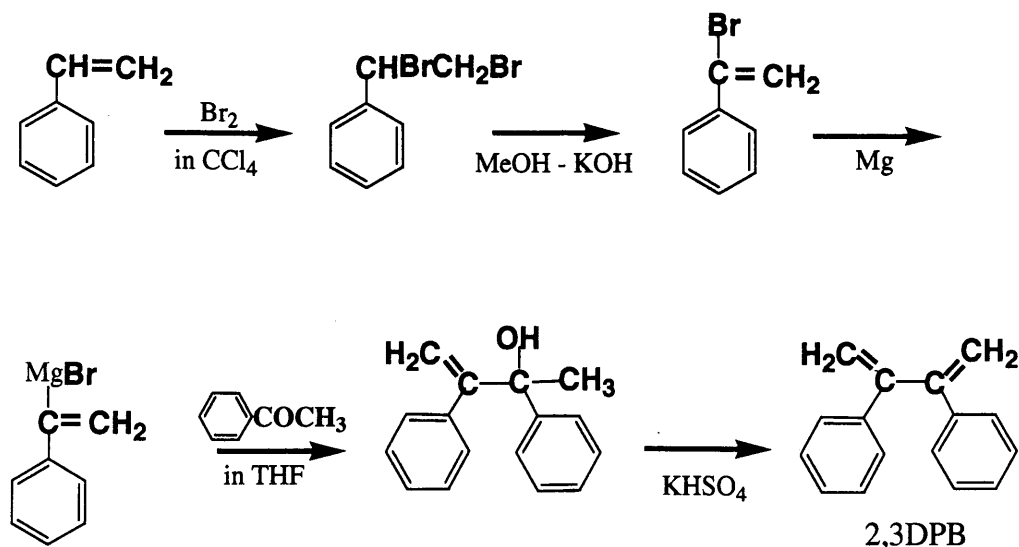
緒言

高分子化学の進展に伴って、高分子合成がより高度な精密さを求められ、ミクロ構造や分岐構造、共重合連鎖分布、モノマー単位の周期性、ブロックやグラフト共重合および分子量分布の制御が格段に進歩し、高分子の精密合成¹⁾が可能となった。

付加重合は、最も代表的な高分子合成における手段である。一般にラジカル、カチオン、アニオンおよび配位重合等²⁾に分類される。アニオン重合³⁾は、Matthews や Strange²⁾ らによって発見以来、合成ゴムの実用化、工

業化へと発展してきた。停止反応の無い、アニオンリビング重合は、1956年アメリカの Szwarc³⁾ により見出された。アニオンリビング重合には、他の重合法に比べ分子量の規制や単分散性の優れたポリマーの合成が容易であったり、末端基の導入率が高いなどの利点がある。なかでも環状やスター型ポリマーは近年注目されている。更に、構造の明確なリング状、多分岐やデンドリマー等、より複雑な構造のポリマーの合成と性質に関する多くの研究が報告され、従来の直鎖型ポリマーには見られない、新たな分子特性や材料特性の発現が可能になった。

2,3-ジフェニル-1,3-ブタジエン (DPB)⁴⁾ は、汎用



Scheme 1-1 Synthesis of 2,3-Diphenyl-1,3-butadiene

ポリスチレン (PSt) の単量体であるスチレン (St) の二量体に相当し、共役ジエンモノマーとして特異性を持ち合わせ、実用性が期待されるフェニルブタジエン誘導体モノマーの一種である。DPB のポリマーの還元により、頭-頭-, 尾-尾-型 PSt の合成⁹⁾ や DPB と Mg との反応による 2,3-ジフェニル-1,3-ブタジエン-マグネシウム錯体 (DPB-Mg) の合成など特異な高分子の合成等にも使用され、有用な化合物・モノマーになっている。

これらのポリマーは、直鎖状ポリマーに比べて特異な物性が期待され、構造の明確なグラフトポリマーの新規機能性材料のさらなる開発への発展において有用であると考えられる。本報では、1) DPB の合成法として、従来からの 2,3-ジフェニル-2,3-ブタンジオールの脱水による方法とグリニャール法との二通りの方法と 2) DPB モノマーのラジカル重合性及びイオン重合性について詳細に報告する。

以下については、DPB が関与している応用として得られた知見を報告する。

3) DPB モノマーとの有機反応性は、アルカリ土類金属とフェニル置換ブタジエン類との THF 中での反応。4) DPB-Mg による二官能性開始剤としての各種モノマーのアニオン重合性。5) 新規化合物の合成は、DPB-Mg 錯体とジアルキルシラン化合物との THF 中における環化反応。6) 新規モノマーの合成は、DPB-Mg と重合官能基を有するジクロロシラン誘導体とのカップリング反応によりシラシクロペンテン-3-エン誘導体モノマーの合成。および合成した新規モノマーの重合性および置換基効果。7) グリニャール型ポリマーの合成をポリ塩化ビニル (PVC) と DPB-Mg との反応とポリ (*p*-ブロムスチレン) [P(BrSt)] のモデル反応としてブロム

ベンゼンと DPB-Mg との反応。8) DPB-Mg による精製剤としての応用は、DPB-Mg 存在下での *s*-BuLi による (*p*-ビニルベンジル) ポリスチレンマクロモノマー (VB-PSt) のアニオン重合。9) 新規化合物として得られたシラシクロペンテン-3-エン誘導体のアニオン開環重合およびペンダントシラシクロペンテン-3-エン環をリビングポリマーで開環させたグラフトポリマーや異種類による枝を有する新規グラフトポリマーおよび二元鎖マクロモノマーの合成。

1 2,3-ジフェニル-1,3-ブタジエンの合成⁶⁾

1-1 従来までの 2,3-ジフェニル-1,3-ブタジエン (DPB) の合成方法は、2,3-ジフェニル-2,3-ブタンジオール (ジオール) の脱水による方法によって行っていた。そのジオールの合成法には、i) 光照射法あるいは ii) Na または Al アマルガムによるアセトフェノンのピナコール反応法や電解還元法が採られている。ジオールの脱水法については酸性硫酸カリウム (KHSO₄) 及びジメチルスルホキシド (DMSO) による方法等があるが、詳しくは述べられていない。その他の合成法としてはジメチルスルホキシドナトリウム塩と 1,2-ジフェニルアセチレンとの反応による Iwai らの方法があるが、DPB の収率は 22~25% と低かった。

本報告では、従来よりのアセトフェノンの i) 紫外線照射法と ii) ピナコール反応法によって得たジオールの脱水について各種脱水剤による比較検討を行った。その結果、脱水剤としては、無水酢酸、DMSO がより適していることが分かったが、それでもピナコール転位によるケトンの副生は避けられなかった。そこで、純度のよい DPB の合成法としてグリニャール法を試みた。これ

は Scheme 1-1 に示すように、スチレン(St)を出発原料として、 α -ブロムスチレン-Mg のグリニャール試薬を合成し、これにアセトフェノンを反応させて得た2,3-ジフェニル-3-ブテン-2-オール (DPBO) の脱水によってDPBを合成する方法である。その結果、従来の方法よりも、ケトンが副生することなく好収率にDPBを合成することができる。

1-2 実験

1-2.1 試薬

溶媒のテトラヒドロフラン(THF)、無水酢酸、DMSO、及びベンゼンなどは、市販品を通常の方法で精製した。Stとアセトフェノンは、水素化カルシウム(CaH₂)存在下で市販品を乾燥し、使用直前に蒸留して用いた。 α -ブロムスチレン(α -BrSt)は、溶媒にCCl₄を用い、スチレンにBr₂を付加させて、ジブロムスチレン(収率100%, mp72℃)とし、このジブロムスチレンのKOHによる脱HBrで α -BrSt(収率, 82%; 沸点, 78.0℃/10mmHg; 文献値71℃/8mmHg)を得た。本実験で使用するその他の溶媒及び無機または有機試薬については、市販品特級、または一級をそのまま使用した。

1-2.2 キャラクタリゼーション DPBのIRは日本分光、A-102型赤外分光光度計によりKBr錠剤法で測定した。ガスクロマトグラフ(GLC)はSilicon SE-30カラムを用い、柳本ガスクロマトグラフG80Fにて測定した。¹³C NMR及び¹H NMRはCDCl₃を溶媒として35℃で、それぞれバリアンXL-200型(200MHz)、日立R 24 A(60MHz)核磁気共鳴装置を用いて行った。紫外線吸収スペクトルは日立200-20型ダブルビーム分光光度計で溶媒にスペクトル用THFを用い、20℃にて測定した。元素分析は(株)柳本製作所製、CHNコーダーMTISによって行った。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)は、東ソーHLC-802UR型高速液体クロマトグラフィーで行った。測定条件としては、カラム、東ソーGMH, 61cm×2; カラム温度, 40℃; キャリヤー溶媒, THF; 流速, 1ml/minであった。試料の分子量は標準PStの検量線に基づいて算出した。

1-3 ジオールの合成

1-3.1 紫外線照射法 精留した市販のアセトフェノンをイソプロパノール溶液として、5日間紫外線照射し(高圧水銀ランプ、ウシオ電機(株)製、UM-103)、生成物をリグロインで再結晶して、ジオール(収率, 85%; 融点, 91~96.1℃)を得た。紫外線照射法の場合では、照射時間さえ長くとれば好収率でジオールを得た。例えば、50時間照射で約50%の転化率、5日間では86%に達

した。

1-3.2 ピナコール反応法 アセトフェノンを無水エタノールと無水ベンゼン(1:1)の混合溶媒に溶かし、さらにHgCl₂とAlホイル(Naサンドの場合は最初から添加)を加え、70~80%の収率で融点が118.2℃(文献値100~123℃)のジオールを得た。ピナコール反応法も70~80%とかなり好収率であった。得られたジオールには*meso*-及び*dl*-体が存在するが、両異性体を単離するのはむずかしかった。

1-4 ジオール脱水反応

ジオールの脱水について、無水酢酸、DMSO、KHSO₄、硫酸、無水リン酸、及びポリリン酸など各種脱水剤による比較検討を行った。無水酢酸を用いた場合、ジオールと無水酢酸との重量割合を変えて、140℃に加熱して、各時間におけるDPBとケトンの生成量をガスクロマトグラフ(GLC)によって定量した。DMSOを用いた場合では、50mlナスフラスコにジオール1gとDMSO3gとを混合し、170または200℃に加熱して、GLCにより反応を追跡した。KHSO₄による場合は、ジオール5gと焼成したKHSO₄0.5gとを混合し、140℃にて30分間加熱し、蒸留したものについてGLC分析した。GLCカーブから、蒸留物にはDPB、副生成物として3,3-ジフェニル-2-ブタノン(ケトン)そして原料のジオール(それぞれ基準試料で確認)が、脱水剤の種類によって極端に異なった比率で含まれていた。種々の脱水剤による脱水反応を行った結果、脱水剤の種類別では、無水酢酸とDMSOがよいことが分った。この他に、硫酸、無水リン酸、及びポリリン酸についても調べたが、これらの場合にはピナコール転位によるケトンの生成反応が主であり、濃硫酸やポリリン酸では定量的にケトンになった。DPBの収率で好収率を与えた無水酢酸による脱水反応をさらに詳しく調べた。すなわち、ジオールと無水酢酸との比率をいろいろ変え、反応温度を140℃とし、DPB及びケトン生成の経時変化を調べた。結果は、Fig.1-1に示すようにジオールと無水酢酸との比率についての影響はほとんど認められなかった。また、ケトンの生成は数時間で約30%となり、それ以後は一定になるのに対し、DPBの生成は時間の経過とともに増加した。いずれにしても、ジオールの脱水反応はピナコール転位によってケトンの副生が避けられないが、無水酢酸、DMSOがDPB合成に良い脱水剤であることが分かった。ケトン除去のための他の操作が必要であり、ここではカラム法による精製を試みた。粗DPBをベンゼン-n-ヘキサン(1:5)に溶かし、活性アルミナを充てんしたカラム(2.0cm×27.0cm)で処理し、濃縮した。これをさらに

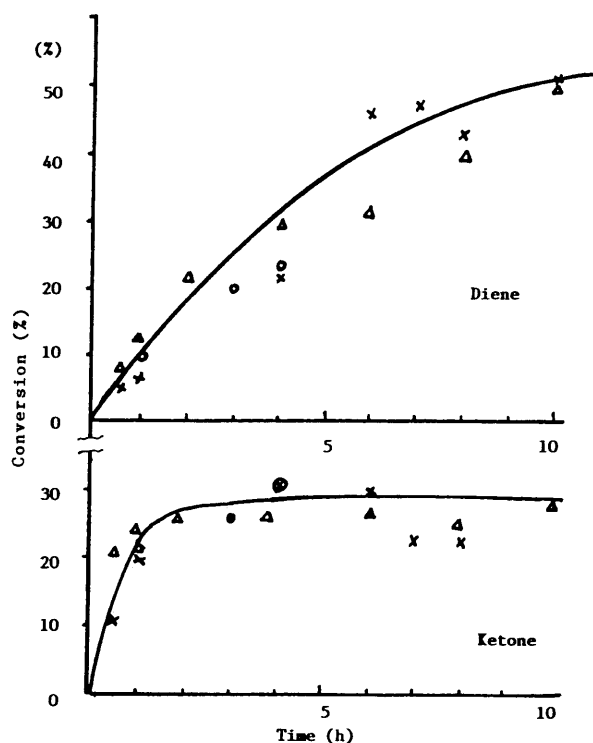


Fig. 1-1 Formation of 2,3-diphenyl-1,3-butadiene and 3,3-diphenyl-2-butanone as a function of reaction time in the dehydration of 2,3-diphenyl-1,3-butanediol by acetic anhydride at 140°C. 2,3 DPB diol, (Ac)₂O(w/w). (○, 1:4; △, 1:2.5; ×, 1:8.)

メタノールによる再結晶を行って、純度99.8%のDPBを得ることができた。

1-5 グリニャール法によるDPBの合成

気密攪拌装置を付けた1l-三口フラスコ中に乾燥Mg14g (0.6mol)と少量のTHFを入れて、これにCaH₂で乾燥、蒸留した α -BrSt:93g (0.5mol)のTHF溶液を反応の進行具合をみながら、徐々に滴下した。反応が完結したと思われる後も、さらに氷水によって反応容器を冷却したまま30分間反応させ、これにアセトフェノン60g (0.5mol)のTHF溶液をゆっくりと加えた。反応終了後、水と塩化アンモニウムを加えて加水分解し、ついで希塩酸によって中和して油層と水層を得た。水層をエーテル抽出を行い、先の油層と合わせて減圧蒸留を行ってDPBOの85g (収率, 76%; 127~148°C/0~1mmHg)を得た。このものの脱水は、200mlのフラスコに焼成したKHSO₄の粉末1.6gとDPBOの80g (0.36mol)を入れ、これに重合禁止剤のフェニルー β -ナフチルアミン約20mgを添加して、約140°Cで、30分間、加熱し、減圧蒸留した。110~112°C/0~1mmHgの留分として51.5g (収率, 70%)のDPB針状結晶, mp49~49.5°C (文献値49~50°C)を得た。

ジブロムスチレン (DBS) の合成はほぼ定量的で、さ

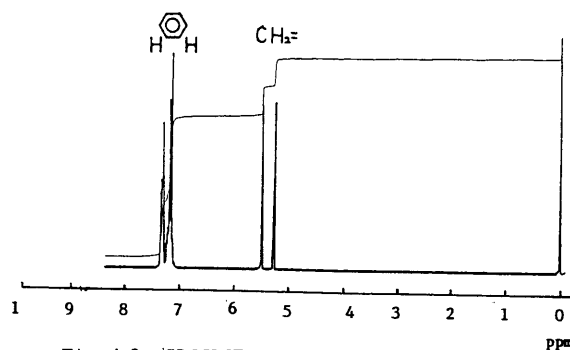


Fig. 1-2 ¹H NMR spectrum of 2,3-diphenyl-1,3-butadiene in CDCl₃ at 35°C.

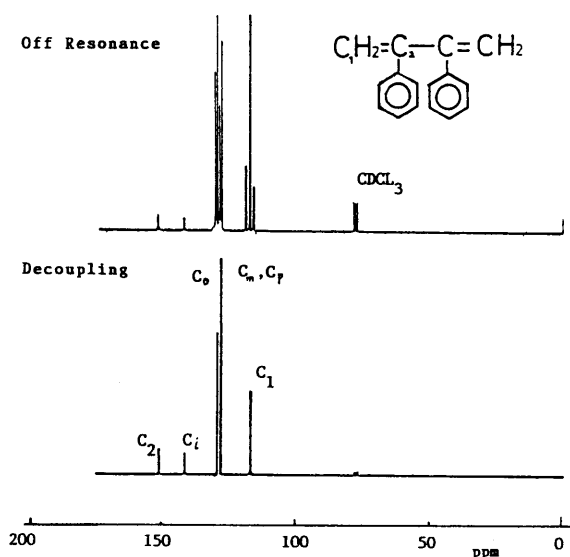


Fig. 1-3 ¹³H NMR spectrum of 2,3-diphenyl-1,3-butadiene in CDCl₃ at 35°C.

らに、DBSの脱HBrによる α -BrStの合成も容易であり、DBSに基づくその収率は74.5%であった。 α -BrSt-Mgのグリニャール試薬の合成とそのグリニャール試薬とアセトフェノンとの反応においては、氷水で十分に冷却しながら低温にて反応させることが必要である。温度が高いと、グリニャール試薬が不安定となり、重合反応により α -BrStのポリマーが生成する。これらの点に留意すれば好収率でDPBOを合成することができる。脱水反応はなるべく短い時間内(30分)に行い、手際よく減圧蒸留すればDPBが好収率(全収率, 53.2%)で得られる。この方法では、前法のようにケトンが副生することなく蒸留のみで高純度(GLCにて99.8%)のDPBが得られた。また、元素分析値はC, 92.83%; H, 6.88%であり計算値(C, 93.20%; H, 6.80%)とよく一致した。

1-5.1 DPBのキャラクタリゼーション

合成したDPBのIRスペクトルの主な吸収ピークとしては、ベンゼン核のC-H面外伸縮振動が777,710cm⁻¹, C-H面内伸縮振動1096,1068,1028cm⁻¹, 及びベンゼン核

Table 2-1 Radical polymerization of DPB^{a)} with various Initiators

Run No.	DPB (g)	Solvent	(g)	Initiator	(mg)	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%)	$[\eta]^{a)}$ (dl/g)	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)
1	4.0	—	0	AIBN	43	60	67	87	1.295	40000	2.5
2	2.0	—	0	AIBN	20	60	40	82	—	—	—
3	1.0	—	0	AIBN	0	100	24	3	—	—	—
4	2.0	—	0	BPO	18	100	1	97	0.830	—	—
5	1.7	C ₆ H ₆	9.5	AIBN	17	60	116	22	0.125	—	—
6	0.3	C ₆ H ₆	0.3	AIBN	1	60	64	48	—	29000	1.7
7	0.4	—	0	UV	0	36–40	110	0	—	—	—
8	0.5	—	0	UV, AIBN	7	36–40	168	79	—	—	—
9	0.6	—	0	Co ⁶⁰	0	r.t.	40	0	—	—	—
10	1.4	H ₂ O-Na-Ole	# 11	NH ₄ S ₂ O ₈	32	50	2	71	1.370	—	—
11	1.6	H ₂ O-Na-Ole	# 42	NH ₄ S ₂ O ₈	60	50	2	67	—	—	—

a) At 60°C. b) H.Inoue, M.Helbig, and O.Vogl, Macromolecules, 10(6), 1331(1977). # 2%.

のC=Cに基づく吸収が1610,1575,1494,1446cm⁻¹さらに不飽和メチレン(>C=CH₂)による吸収が906cm⁻¹に認められ、-OHによる3500~3200cm⁻¹の特有な吸収が消失していることからDPBの特性ピークとして現れている。

DPBの¹H NMRスペクトルをFig. 1-2に示した。 $\delta=7.4$ にオルソフェニルプロトン、 $\delta=7.24$ にメタ及びパラフェニルプロトン、 $\delta=5.54$ 及び 5.32 に不飽和メチレンの吸収が認められ、これらフェニルプロトンと不飽和メチレンとの積分比は2.48:1となり、理論値と一致する。DPBの¹³C NMRはオフレゾナンスとデカップリングしたチャートをそれぞれFig. 1-3に示した。不飽和メチレンに基づくピークは116.33ppmに認められる。127.46と128.14ppmの吸収はベンゼン環のオルソ、メタ(パラ)位に基づく吸収であり、140.14ppmの吸収はベンゼン環のC_{qso}に相当する。149.79ppmの吸収はブタジエンのプロトンのないC₂に相当する。溶媒にTHFを用いDPBの紫外線吸収スペクトルを測定した結果、 $\lambda=243$ nmには共役ジエンによる強い吸収が認められた。すなわち $\lambda_{\max}=243$ nmで $\epsilon_{\max}=1.96 \times 10^4$ l/mol·cm (THF中)の値が得られた。

2 DPBの重合

2-1 DPBのラジカル重合⁷⁾

DPBのラジカル重合性に関しては僅かしか報告されていない。DPBの光反応についてとDPBと液化二酸化硫黄とのラジカル共重合、各種モノマーとのラジカル共重合性とラジカル重合性の動力学的については見当たらない。よって、この章では、DPBのラジカル重合性について詳細に検討した。

2-2 実験

2-2.1 試薬

開始剤として用いた過酸化ベンゾイル(BPO)、過硫

酸アンモニウムまたはカリウム及び α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)は、常法に従い市販品を再結晶により精製した。ベンゼンやトルエン及び試薬類は、市販品の品をそのまま使用した。乳化重合に用いた水はイオン交換水を用いた。イオン重合に用いた溶媒は、市販品をCaH₂およびカリウム金属にて脱水精製して使用直前に蒸留して用いた。

2-2.2 重合方法

塊状、溶液及び固相重合における単独重合並びに共重合は、ラジカル重合の常法に従い封管中で行なった。洗浄した封管用ガラス管に所定量のモノマー、開始剤(溶液重合の場合は、更に溶媒)を仕込み、真空ラインで数回脱気後、減圧下で溶封し、これを所定温度の恒温槽(60°C)あるいはオイルバス(80°C及び100°C)中に浸し、静置して重合を行なった。重合後、封管を開封して、その内容物を大量のメタノール中に注いで、生成ポリマーを沈殿させた。生成ポリマーを3回再沈精製した後、ベンゼンにて凍結乾燥を行ない重合収率を求めた。乳化重合は、常法に従い、耐圧ビン中で、60°Cで、上下振動させながら行なった。使用した試薬量は、モノマー5g、水40ml、オレイン酸ナトリウム0.8g、過硫酸カリウム0.116gである。30時間後に飽和食塩水へ注入してポリマーを分離し温水にて水洗し、少量の希塩酸を加え口過した。更に、熱メタノールにて洗浄し、以下溶液重合と同じ様にしてポリマーを得た。

2-2.3 生成ポリマーのキャラクタリゼーション

生成ポリマーの分子量は、Vapour Pressure Osmometer(Knauer社製)、及びMembrane Osmometer(Knauer社製)を使用して、トルエン溶液で37°Cで測定した。共重合組成は、VAcについては酸素分析値、VCl₂については、塩素分析値からStについては、紫外吸収スペクトル(日本分光社製)、メタクリル酸メチル(MMA)については、¹H NMR(200MHz, 90MHz)に

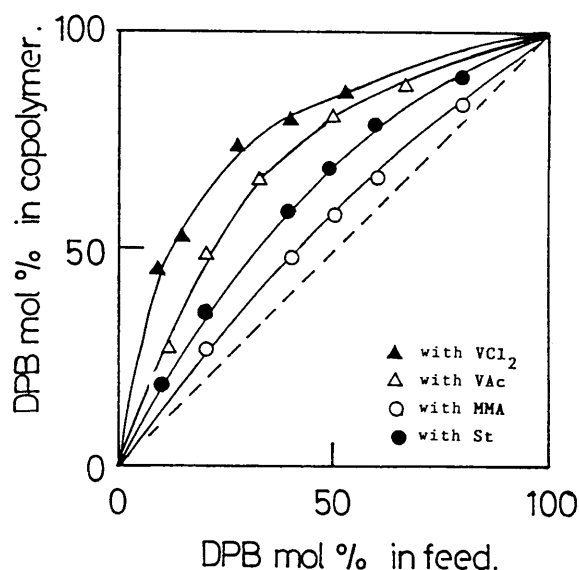
Table 2-2 Radical Copolymerization of DPB^{a)} with Styrene

Run No.	DPB (g)	St (g)	DPB (mol%)	Yield (%) (mg)	copolymer			
					DPB ^{b)} (mol%)	\bar{M}_n (GPC)	\bar{M}_w/\bar{M}_n (GPC)	T _m (°C)
1	1.0	0.125	80	3.3 (37)	90.0 (86.8)	20000	1.63	128–134
2	1.0	0.337	60	3.3 (44)	79.0 (69.6)	—	—	—
3	1.0	0.520	49	3.4 (52)	69.0 (60.6)	—	—	130–140
4	1.0	0.756	40	3.3 (58)	59.0 (53.5)	15100	1.60	—
5	1.0	2.019	20	4.5 (138)	35.0 (29.7)	—	—	—
6	1.0	4.545	10	6.1 (340)	19.1 (12.3)	—	—	—

a) AIBN(1%), at 60°C, 2h. b) UV(=9084).

Table 2-3 Radical Copolymerization of DPB^{a)} with MMA

Run No.	DPB (g)	MMA (g)	DPB (mol%)	Yield (%) (mg)	copolymer			
					DPB ^{b)} (mol%)	\bar{M}_n (GPC)	\bar{M}_w/\bar{M}_n (GPC)	T _m (°C)
1	1.0	0.122	80	4.6 (52)	82.0 (89.0)	—	—	135–148
2	1.0	0.324	60	5.1 (68)	65.7 (61.0)	—	—	—
3	1.0	0.485	50	5.1 (76)	57.6 (54.0)	25000	1.60	145–160
4	1.0	0.729	40	4.5 (77)	48.0 (49.0)	—	—	—
5	1.0	1.948	20	9.9 (93)	25.9 (22.0)	33000	1.53	154–165

a) AIBN(1%), at 60°C, 2.5h. b) ¹H-NMR(UV).Fig. 2-1 Composition curves for the copolymerization DPB with VCl₂, VAc, MMA and St initiated by AIBN (1%) at 60°C

て求めた。MMA 及び St の場合は、 $\lambda_{\max}=255\text{nm}$ の吸収についてあらかじめホモポリマーの混合物から求めた検量線を用いて測定した。

DPB の単独ラジカル重合は、塊状重合、溶液重合、固相重合及び乳化重合によって行った。その結果を Table 2-1 に示した。塊状重合では、85% 前後の収率でポリ (DPB) が硬い透明ポリマーとして得られた。これに対し、溶液重合では、Run 5 (モノマー濃度、0.766 mol/l) の場合、重合収率は22%であり、Run 6 (モノマー濃度、2.49mol/l) では48%の重合収率となって、

モノマー濃度依存性が認められた。これが平衡重合によるものかどうかは明確ではないが、St よりは、ラジカル重合性が低いようである。容易に3～4万程度の高い分子量のポリ (DPB) が得られた。最も乳化重合によってより高重合度のポリマーが得られた。なお、GPC から評価した単分散性 (M_w/M_n) は1.7～2.5である。このポリ (DPB) の溶解性は PSt のそれとほとんど同じである。ポリ (DPB) のIRスペクトルはPStのそれと酷似している。ポリ (DPB) のUV測定を溶媒にクロロホルムを用いて行った結果、ポリ (DPB) は、255nmに $\epsilon_{\max}=1.1 \times 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ という高い分子吸光係数を有する。これは、*trans*-ジエチルスチレンの値が ($\lambda_{\max}=238\text{nm}$ で $\epsilon_{\max}=1.1 \times 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$) とよく似ている。また、ポリ (DPB) の ¹H NMR スペクトル (溶媒、CCl₄) では、フェニルプロトン以外のピークとしては、 $\delta=2.1\text{ppm}$ に $-\text{CH}_2-$ のみの吸収を示し、1,2-重合による $=\text{CH}_2$ ($\delta=5.5\sim 4.8$) は全く認められない。これらのことから、このDPBのラジカル重合は、定量的なトランス-1,4付加重合であり、立体規則性重合に類するものである。このラジカル重合の動力学的研究として $[\text{M}]=0.4\text{--}5.3\text{mol/l}$, $[\text{I}]=1.2 \times 10^{-2}\text{--}3.3 \times 10^{-1}\text{mol/l}$ で重合速度を測定した結果、 R_p は $[\text{I}]$ 0.5と $[\text{M}]$ 1.5 に比例する普通のラジカル重合動力学に従うことを認めた。重合温度を60°C–100°Cに変化させその重合速度より、全活性エネルギー値、 $E=25\text{Kcal/mol}$ を得た。

Table 2-4 Radical Copolymerization of DPB with M₂ at 60°C

M ₂ monomer	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂	Q ₁	e ₁	Q ₂	e ₂
MMA	1.11	0.62	0.69	0.92	-0.40	0.74	0.40 (NMR)
St	2.36	0.48	1.13	—	—	1.00	-0.80 (UV)
VAc	3.71	0.26	0.96	0.96	-0.03	0.026	-0.22 (E.A)
VCl ₂	10.3	0.16	1.65	—	—	0.22	0.36 (E.A)

UV λ_{\max} =255 nm, ϵ_{\max} =9084 (Chloroform)., ¹H-NMR -OCH₃, 3-3.6ppm.

Table 2-5 Anionic Polymerization of DPB

No.	Monomer (mol/l)	Initiator (mmol/l)	[M]/[I]	Temp. (°C)	Time (hr.)	Yield (%)	after Gel (%)	GPC Mn
1	0.143	Na-Naph.	1.20	121	-78	24	71	98
2	0.483	"	48.30	10	r,t	0.5	94	76
3	0.408	DB-Ca	8.35	49	r,t	5	100	53
4	0.414	n-BuLi*	4.74	87	r,t	48	14	63

* in Benzene.

Table 2-6 Cationic Polymerization of DPB^{a)}

No.	Monomer (mol/l)	Initiator (mmol/l)	Temp. (°C)	Time (hr.)	Yield (%)	GPC Mn
1	0.428	BF ₃ OEt ₂	8.3	0	4	0
2	"	"	"	0	24	65
3	0.396	SnCl ₄	93	0	4	95
4	0.519	ZnCl ₂ /HI	10	0	4	100

a) Solvent: in CH₂Cl₂. Polymer: Soluble in Methanol.

2-3 DPB のラジカル共重合⁸⁾

St, MMA, 酢酸ビニル (VAc) 及び塩化ビニリデン (VCl₂) など各種モノマーと DPB とのラジカル共重合性を調べ、モノマー反応性比を求めた。DPB と St および MMA とのラジカル共重合結果を各々 Table 2-2, Table 2-3 に示した。各種モノマーと DPB とのラジカル共重合性組成図を DPB=M₁ として Fig. 2-1 に示した。St, MMA, VAc, VCl₂ の順に DPB との重合性が高かった。DPB-St 系の場合, r₁, r₂ > 1 となる特殊な値が得られた。DPB は, St に対して丁度, 2 官能に相当し, 容積の大きい重合性共役ジエンとしての DPB 成長ラジカルの特異性を示している。更に, DPB との反応性比および DPB の Q-e 値を算出し, その結果を Table 2-4 に示した。

2-4 DPB のアニオン重合⁹⁾

リビングポリマーの常法である高真空系でプレクシール法によって行なった。各種開始剤によるアニオン重合においては, ゲル化現象が見られたがラジカル重合では見られなかった。その結果を Table 2-5 に示した。

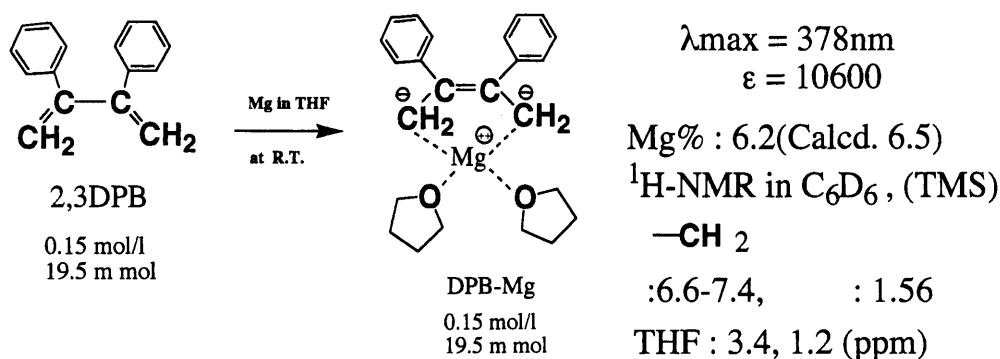
2-5 DPB のカチオン重合

各種の開始剤によってカチオン重合を行った。その結果を Table 2-6 に示した。カチオン重合ではメタノール

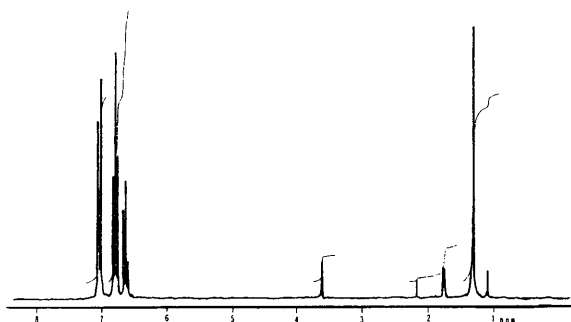
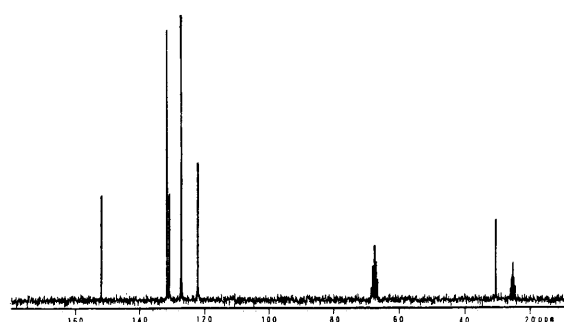
可溶性の低分子量体しか得られなかった。

3 DPB-Mg の合成¹⁰⁾

3-1 ブタジエン (BD) やイソプレン (IP) などの共役ジエンが Mg と反応し, モノマー錯体を形成することが見いだされた。これに関連するものとして, これらフェニル置換ブタジエン類と Mg との反応を THF 中で検討した。予想外に高い反応性を示すことを見出した。一般にアルカリ土類金属との反応を再検討し, その反応性がフェニル置換位とアルカリ土類金属の種類によって, 著しく異なることを認め, とくに重合性を示す条件について検討しまとめた。モノマーとしては, 1-フェニルブタジエン (1-PB), 2-フェニルブタジエン (2-PB), 1, 1-ジフェニルブタジエン (1,1-DPB), 1,2-ジフェニルブタジエン (1,2-DPB), 2,3-ジフェニルブタジエン (DPB), 1,4-ジフェニルブタジエン (1,4-DPB) について, THF 中, 十分に脱水精製した条件下で反応させた。使用した金属は, Be, Mg, Ca, Sr, Ba であり, これらの金属片と室温にて高真空下で攪拌によって反応を行った。1,4-DPB 以外のフェニルブタジエンは, 室温, 無触媒でこれら金属片との反応が起こり, モノマー錯体形成の場合には, 徐々に発色を示して, 金属の溶解が見られ, 高重合の場合には, 系の粘度増加が認められた。



Scheme 3-1 Synthesis of 2,3-Diphenyl-1,3-butadiene-Magnesium Complex

Fig. 3-1 ^1H NMR spectrum of DPB-Mg in THF-d_8 at 35°C .Fig. 3-2 ^{13}C NMR spectrum of DPB-Mg in THF-d_8 at 35°C .

モノマーの反応性としては、 $1,1\text{-DPB} > 1,2\text{-DPB} > 1\text{-PB} > \text{DPB} > 2\text{-PB} > 1,4\text{-DPB}$ の順にポリマーが得られた。とくに $1,1\text{-DPB}$ では、高重合物が得られ、 $1,4\text{-DPB}$ は、 I_2 触媒の存在下で反応したがポリマーは、得られなかった。また、金属側より見れば、Baのときは、すべて、ポリマーが生成し、Ca, Srでは、その開始能は低下し、Beは、全く反応しなかった。Mgでは、高い反応性を示したが、ポリマーは、 $1,1\text{-DPB}$, 1-PB の時のみ定量的であり、その他では、モノマー錯体が高収率で得られた。特に興味あることは、DPBとMgとの反応では、定量的に錯体を見出したが、 $1,4\text{-DPB}$ とMgとの反応では、錯体を合成することができなかった。しかし、後になって、安田¹¹⁾らによって $1,4\text{-DPB-Mg}$ 錯体が合成されて、詳細に報告された。

3-2 実験

3-2.1 試薬類

DPBは、グリニャール法で合成したDPBを含水メタノール($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}=5/1$)で数回再結晶したものを真空乾燥して使用した。マグネシウムは、市販のグリニャール試薬用をアセトンで洗浄し、自然乾燥して使用直前に真空ラインにて乾燥した。

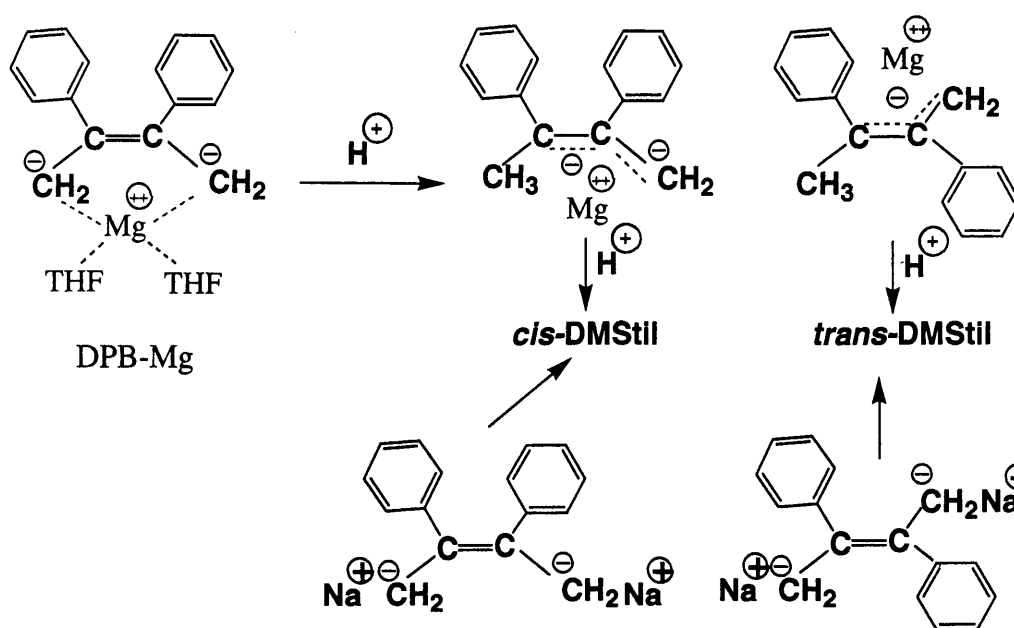
3-2.2 DPB-Mgの合成方法

DPB-Mg合成には、DPBの精製が最も重要であり、再結晶して得たDPBを CaH_2 と LiAlH_4 存在下、 50°C ～

60°C で数時間、脱水精製し、真空蒸留した。そのDPBはTHFに溶解させ、アンプル中に封入した。DPBとMgの反応は、まず装置を真空ラインにつけた後、装置の下部を軽くフレーミングし、マグネシウムをよく乾燥させ、さらに1時間ひいた後、ラインから切り離れた。DPBの溶液をフラスコ内に導入し、攪拌してMgと反応させた。すでに合成したDPB-Mgを反応系に少量添加することによりこのDPB-Mg添加でカルバニオンによる反応系の精製が行われ、DPBとMgの反応をより迅速に開始させた。DPBとMgとの反応をScheme 3-1に示した。DPB-Mgの収率は、ほぼ定量的であった。DPB-Mgの精製法としては、Mgをろ別した未精製溶液からDPB-Mgを結晶化させ、高真空下でろ別し、その純粋なDPB-Mg結晶を精製THFに溶解して使用した。

3-2.3 DPB-Mgのキャラクタリゼーシヨ

合成したDPB-Mg錯体の濃度決定はEDTAによるキレート滴定によって行った。DPB-Mg錯体のTHFでの飽和濃度は $2.92 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ である。可視スペクトル($\lambda_{\max}=378\text{nm}$, $\epsilon_{378}=10600$)。錯体の反応性は、配位子がTHFのDPB-Mg錯体では、グリニャール試薬のそれに類似し、Stに対する重合開始能は、全く有しない。芳香環を有するアニオンは、過剰電荷により $p\pi-p\pi$ 相互作用が強くなるので、中性体では、回転していた芳香環が、アニオン体では、回転が束縛される。このため、芳香環とアニオン骨格部分が、同一平面に存在すると、



Scheme 3-2 Protonation of 2,3-Diphenyl-1,3-butadiene-Magnesium Complex

芳香環に流れ込み、その結果、芳香族領域の化学シフトが、その中性物質に比べて高磁場シフトする。無触媒で合成することが出来る DPB-Mg 錯体は、高真空中、THF 中では非常に安定なジカルバニオンである。そのカルバニオンの安定性については、2,3位のフェニル基による p 電子共役が大きく影響している。DPB-Mg 錯体の試料は、著者により合成し調製したものを、用い、Varian GEMINI 200 NMR 分光器 (^1H ; 200MHz, ^{13}C ; 50MHz) で測定¹²⁾した。測定温度は、室温 (23℃) から -100℃の範囲で、全ての試料は、外径 5 mm の NMR 試料管を用いた。溶媒は、中性の DPB アニオンは THF、その他は、THF- d_6 を用いた。 ^1H 、及び ^{13}C 化学シフトは、THF の高磁場側の吸収を用い、それぞれ 1.75, 26.4ppm を基準とした。測定した中性の DPB とそのジアニオンである DPB-Mg の、 ^1H , ^{13}C NMR スペクトルを Fig.3-1, 3-2 に示した。

^1H NMR 化学シフト (ppm) ; DPB (中性) : 7.38(H_o), 7.20 (H_m), 7.16(H_p), 5.27, 5.53(H_e). DPB-Mg (ジアニオン) : 7.04 (H_o), 6.80(H_m), 6.62(H_p), 1.32(H_e).

^{13}C NMR 化学シフト (ppm) ; DPB (中性) : 140.79 (C_i), 128.71(C_o), 128.06(C_m), 128.06(C_p), 116.19(C_e), 151.05(C_β). DPB-Mg (ジアニオン) : 151.90(C_i), 131.67(C_o), 127.17(C_m), 122.05(C_p), 30.50(C_e), 130.97 (C_β).

DPB-Mg の構造は、Scheme 3-2 に示した構造であると推定される。芳香環の回転は、マグネシウム錯体では、低温でも束縛されないが、カリウム錯体では、束縛されていることが認められた。炭素上の過剰電荷は、マグネシウム錯体は全体で 1.19 個、カリウム錯体は、全体で

2.89 個、芳香環 1 個につき、0.54 個と換算された。

4 DPB-Mg による各種モノマーのアニオン重合

4-1 DPB-Mg は、St などの炭化水素系のモノマーを単独では重合させないが、HMPA を添加することにより、グリニャール試薬と同様に重合開始能を示した。この DPB-Mg による HMPA の添加効果を重合動力学的に検討した。また、DPB-Mg の開始剤の解離性を可視スペクトルからも検討した。

4-2 実験

使用した炭化水素系のモノマーは、 CaH_2 , LiAlH_4 により脱水精製された。開始剤は既報¹³⁾に従った。総ての操作は、ブレイクシール法による高真空系のもとで行った。重合速度は、ディラトメーター測定 (1mm 毛細管内径, 25℃) により行った。ポリマーは再沈精製した後、凍結乾燥し、GPC 法 (ポリスチレン換算) により数平均分子量 (M_n) と単分散性 (M_w/M_n) を決定した。ガラス転移温度 (T_g) は Mettler TA3000 Thermal Analysis System を用い、得られた DSC カーブにおける昇温過程の比熱飛びの始点を採用した。

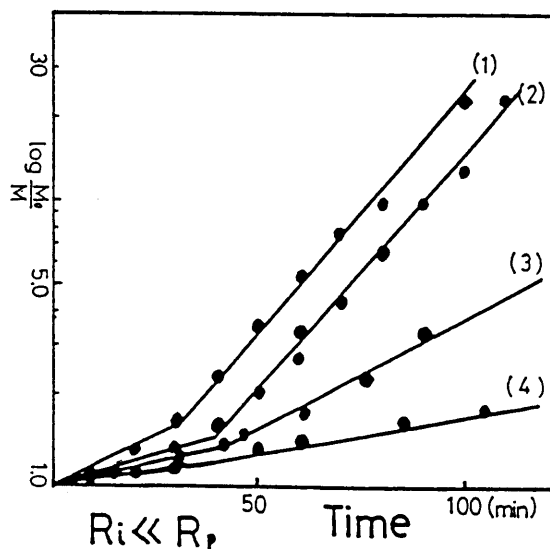
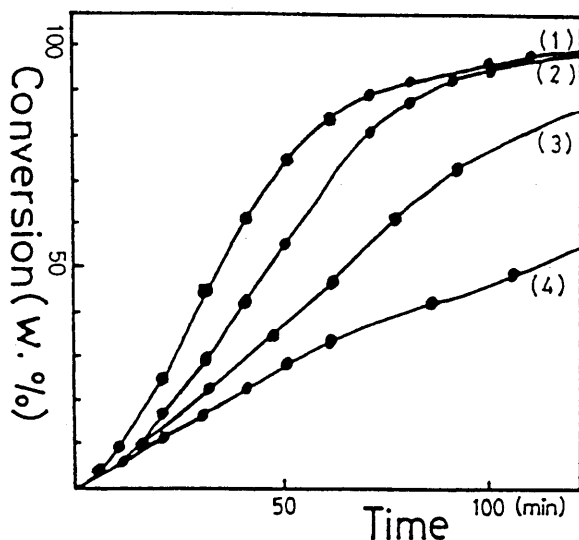
4-3.1 DPB-Mg による St の重合¹³⁾

DPB-Mg と HMPA とを混合しておき、St を混合して重合させる方法により、A, B₁ シリーズの場合、 $[\text{M}]_0$ を一定に $[\text{HMPA}]/[\text{I}^-]$ を 1.35, 1.0, 0.57 と各々一定とし、カルボアニオン濃度 $[\text{I}^-]_0$ を変えて重合を行った。その重合結果の一例を Fig. 4-1 に重合率-重合時間曲線

Dilatometric method at 25°C

A series

$$\log \frac{M_0}{M} \propto t$$



$$[M]_0 = 0.43 \sim 0.5 \text{ M/l} \quad \text{Const. } [HMPA]/[I^-] = 1.35$$

$$R_p = k_p [M] [P_n^-]$$

$$[I^-]_0 \quad (1) 9.92 \times 10^{-4} \text{ M/L} \quad (2) 7.53 \times 10^{-4} \text{ M/L}$$

$$(3) 4.72 \times 10^{-4} \text{ M/L} \quad (4) 2.67 \times 10^{-4} \text{ M/L}$$

Fig. 4-1 Time-Conversion Curves

で示した。これらの1次プロットは、直線になり、 $R_p = k_p [M] [P_n^-]$ を満足している。この重合において開始速度は、成長速度に比べて遅く、2段階に重合が進んでいる。B₂シリーズの場合、 $[HMPA]/[I^-] = 1.0$ の時、 $[I^-]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ M/l}$ の条件で重合を行い、 $k_p [P_n^-] \propto [M]^{0.89}$ の関係を見出した。Fig. 4-2 に示した。次に、Dシリーズの場合、St モノマーと DPB-Mg を混合しておいて、HMPA を混合して重合させる方法により行った。 $[M]_0$ と $[I^-]_0$ を一定とし、 $[HMPA]/[I^-]$ 比を0.211～2.20に変化させて重合を行い、 $R_p \propto [HMPA]^2$ の関係も確かめられた。その結果および HMPA の添加効果を Fig. 4-3 に示した。これらの結果を総合し、この重合反応は、次の素反応で示されると考えている。この考えは、グリニャール試薬に対する HMPA の添加効果と類似していて、大体、垣内らの考えと近いが、ただ、この DPB-Mg は、始めから赤色で明らかにカルボアニオン生成平衡があり、しかも、HMPA 添加でも可視スペクトル (Fig. 4-4) に変化のないことから、解離したカルボアニオンが開始するのでなく、HMPA 配位した (多分2分子) カルボアニオンが開始するものと考えている。ポリマーの分子量は、50万～100万以上と高重合度のポリマーが得られた。重合度測定により、重合率による重

合度増加を認めるとともに開始剤効率も求め、0.1～0.01の範囲の結果を得た。

4-3.2 DPB-Mg による St の重合¹⁴⁾

DPB-Mg/HMPA による St のアニオン重合を試み、HMPA の添加効果、溶媒の効果重合温度の影響およびリビング性などについて詳しく検討した。HMPA の添加量による影響を調べた結果を Table 4-1 に示した。HMPA を添加することによって重合は、定量的に進行し、HMPA の割合が増すとともに開始効率は、わずかながら下がる傾向がみられ、得られるポリマーの分子量分布は幅広くなった。Fig. 4-5 には HMPA の添加量が時間-転化率曲線に及ぼす影響を示した。HMPA の割合が増加するにつれて重合速度は明らかに速くなった。HMPA の添加量と開始能との関係を Fig. 4-6 に示した。開始能は、 $[HMPA]/[I^-] = 0.5 \sim 2.0$ において0.3～0.4であり、重合速度とは逆に、HMPA の割合が増すとともに減少する傾向がみられた。これは HMPA の添加量を増加させると成長速度が顕著に大きくなるのに対し、開始速度はそれほど上がらないためと思われる。重合溶媒の極性が DPB-Mg による St の重合における開始能にどのような影響を与えるかを調べるため、THF 溶媒中に

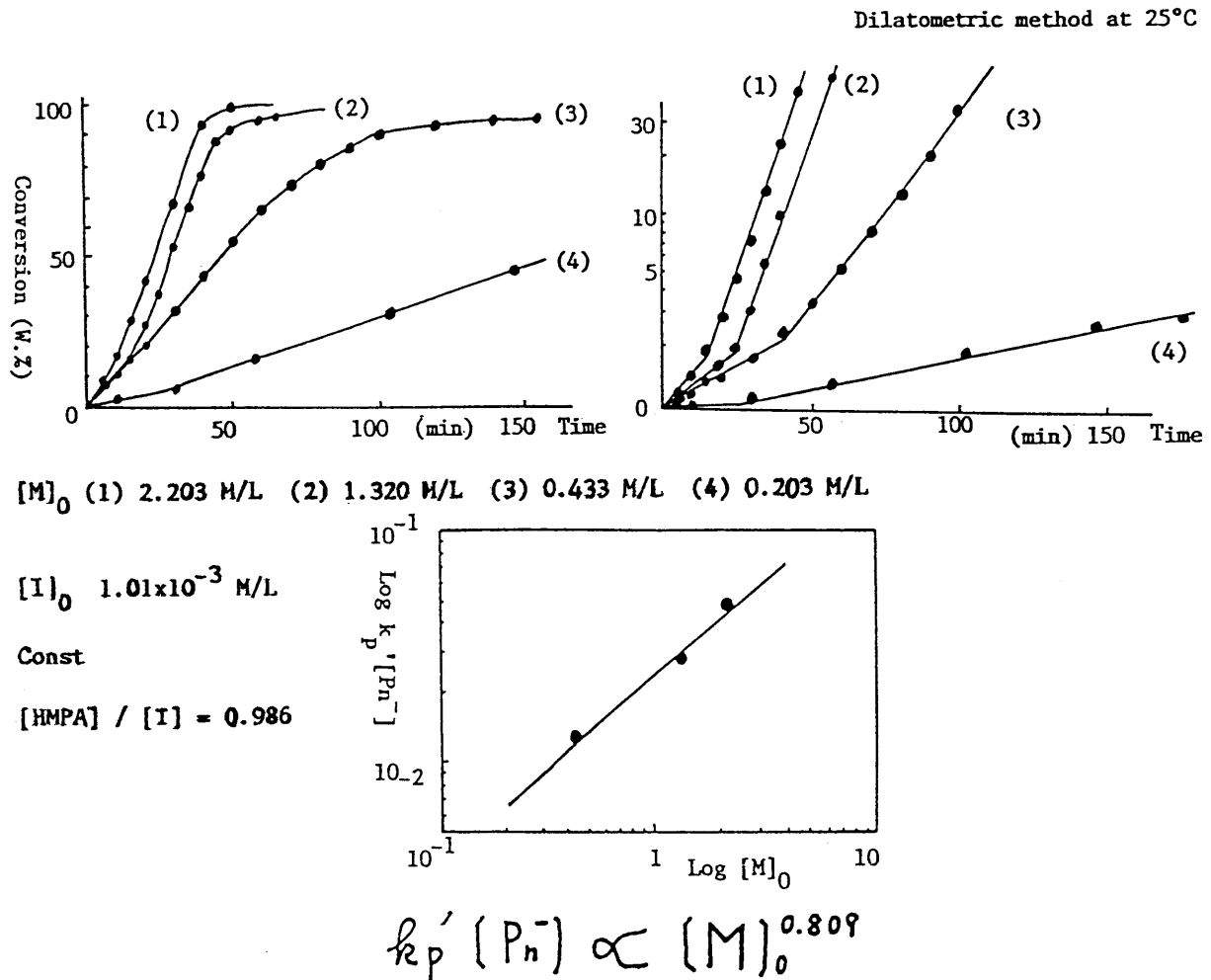


Fig. 4-2 Time-Conversion Curves B1 series

ベンゼンを加えて検討した。その場合の時間一転化率曲線を Fig. 4-7 に示した。ベンゼンの割合が増えるにつれて、即ち溶媒の極性が下がるにつれて重合速度は急激に遅くなった。ベンゼンを加えなかった場合と比べて、20 vol% 加えた時の方が明らかに開始能は良くなった。しかし、ベンゼンの割合をさらに増やしていてもそれ以上の上昇は見られず、ほぼ一定値となった。ベンゼンを添加したときの方が開始能は良いことから、ベンゼンの割合を 20 vol% として、THF 溶媒の場合と同様に、HMPA の添加効果を調べた結果、HMPA の添加量が増えるに従って重合速度は速くなり、開始能は若干減少した。重合温度の影響について検討をした結果、 $[HMPA]/[I]=1.0$ とし、THF 中で、重合温度を -78°C から室温まで変化させた結果、 -78°C でも 48 時間で収率はほぼ 100% に達し、 -78°C から室温へと重合温度を上げるにつれて重合速度は速くなった。しかし、HMPA の添加効果と比べると重合温度が重合速度におよぼす影響は小さいといえる。その場合の開始能は重合温度の上昇にともない増加する傾向を示した。さらに、室温より高い重合温度について、モノマー濃度 0.78mol/l ; $[M]/$

Table 4-1 Addition Effect of HMPA on Anionic Polymerization of Styrene by using 2,3-DPB-Mg Complex as Initiator in THF^{a)}.

No.	$[HMPA] / [I]$	Yield (%)	$10^{-4} M_n^{b)}$	$M_w / M_n^{b)}$	f
1	0	0	—	—	—
2	0.3	1.3	1.62	1.80	0.033
3	0.5	29.5	5.01	1.70	0.24
4	1.0	100	11.7	1.39	0.39
5	1.5	100	12.1	1.39	0.32
6	2.0	100	13.3	1.42	0.30

a) $[Monomer]=0.784\text{mol/l}$; $[Initiator]=1.96\text{mmol/l}$; $[M]/[I]=400$; temp., r.t.; time, 24h.

b) Determined by GPC.

$[I]=400$, $[HMPA]/[I]=1.0$; 24 時間にて検討した結果を Fig. 4-8 に示した。THF 中でも重合温度を 80°C まで上げることによって開始能を 1.0 近くまで向上させ得ることがわかる。このように重合温度がこれほどまでに開始能に大きな影響を与えた理由として、開始反応の活性化エネルギーが生長反応の活性化エネルギーに比べて非常に大きいことが推察される。また、得られたポリマーの単分散性も温度の上昇とともに良くなった。この

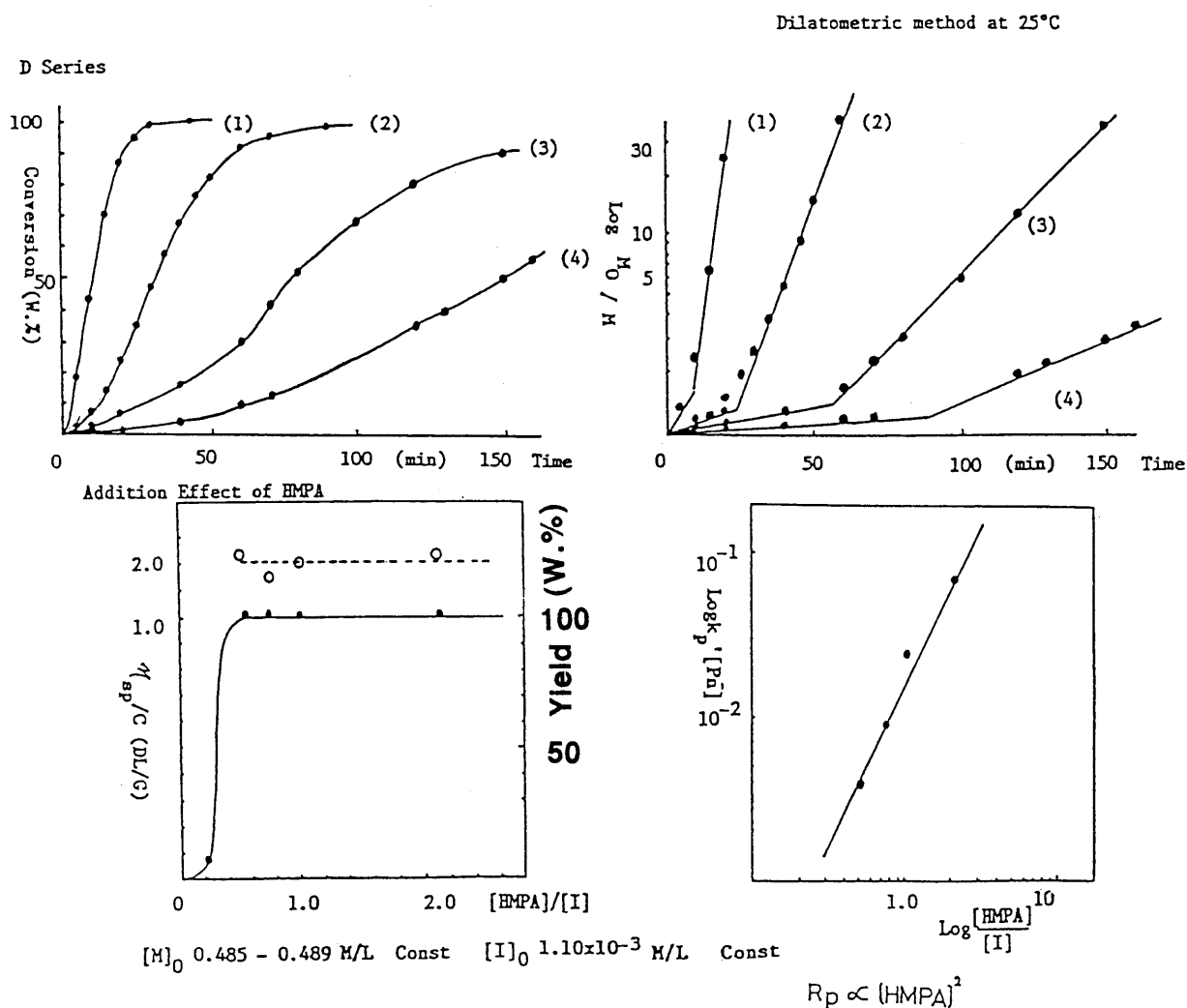


Fig. 4-3 Time-Conversion Curves

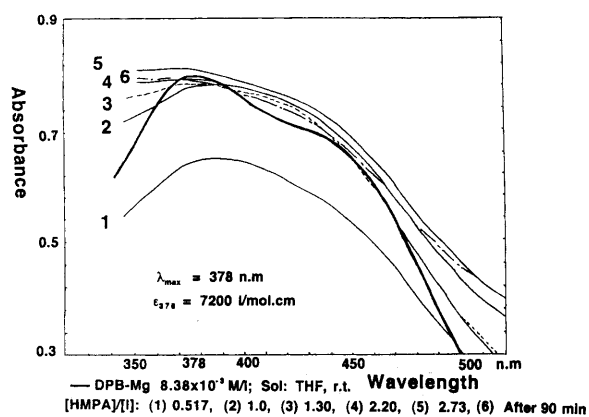


Fig. 4-4 Visible Spectrum of DPB-Mg (addition HMPA)

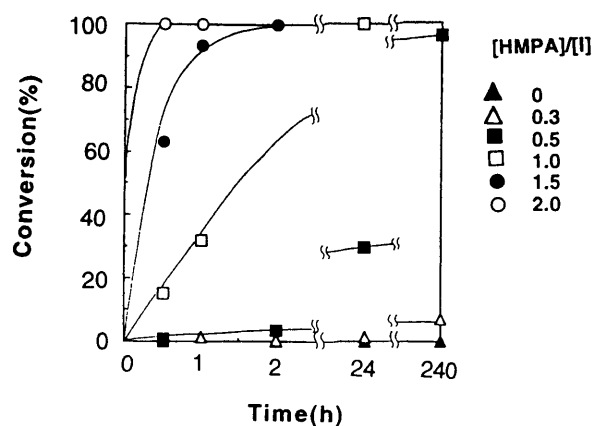


Fig. 4-5 Time-conversion curves for the anionic polymerizations of styrene by DPB-Mg in THF at r.t. in the presence of HMPA.
 $[Monomer] = 0.784 \text{ mol/l}$;
 $[Initiator] = 1.96 \text{ mol/l}$; $[M]/[I] = 400$.

DPB-Mg/HMPA 系による St のアニオン重合反応のリビング性について、80℃における St の2段階重合を行っ

て検討した。第一段階の PSt は、所定量のスチレンを重合（第一段階）させて得られた PSt のピークが高分

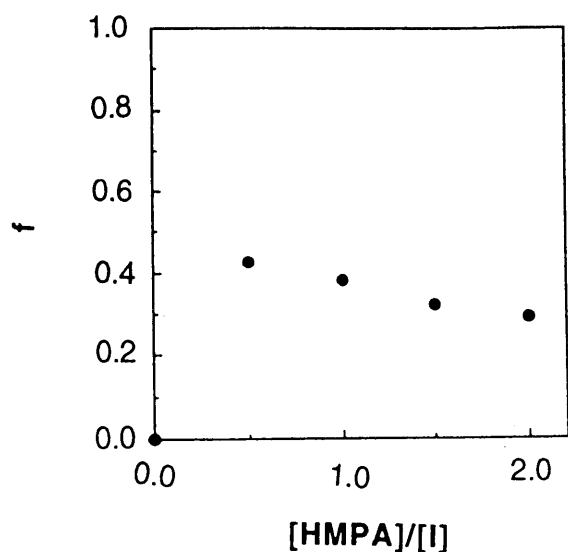


Fig. 4-6 Relationship between initiator efficiency and $[HMPA]/[I]$ ratio at the quantitative yield in the polymerizations of styrene in THF at r.t.

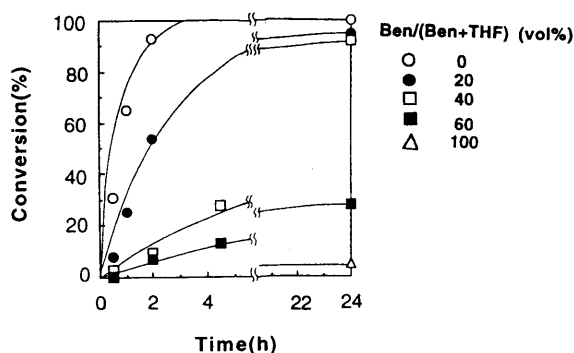


Fig. 4-7 Time-conversion curves for the anionic polymerizations of styrene by DPB-Mg in a series of THF/benzene mixtures at r.t. in the presence of HMPA. $[Monomer]=0.745\text{mol/l}$; $[Initiator]=2.26\text{mol/l}$; $[M]/[I]=330$; $[HMPA]=1.0$.

子側へほぼ平行移動した形となっていた。このことは、 80°C の高温でも PSt がリビングポリマーとして存在していることを示している。構造の明確な環状ポリマーの合成には DPB-Mg の両末端生長性は、K-ナフタレンで主鎖の開始剤部分での切断反応を試みた。切断反応後に回収したポリマーの GPC チャートより、明らかに切断後のピークは低分子側にシフトしており、切断されたことを示している。切断反応によって得られた PSt の高分子量部と低分子量部との比は、GPC カーブでの面積比よりそれぞれ 8:1 と 5:1 となり、かなり一方に片寄って生長していることがわかった。この理由としては次のように考えられる。開始剤そのものの二つのカルバニオンの反応性は構造の対称性から等しいと考えられる。しかし、Chart 4-1 に示した様に、DPB-Mg のカルバニオンのどちらかの一つにスチレンが付加するとスチリル

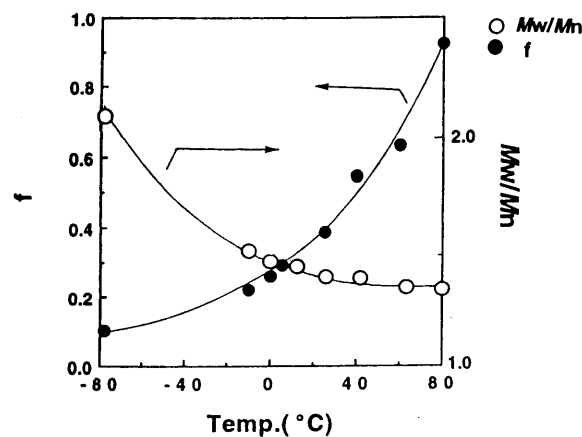


Fig. 4-8 Plots of initiator efficiency(f) and M_w/M_n against polymerization temperature in the polymerizations of styrene in THF($[HMPA]/[i]=1.0$).

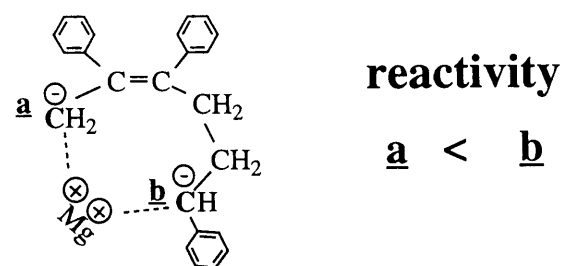


Chart 4-1 Reactivities of carbanions after the initiation.

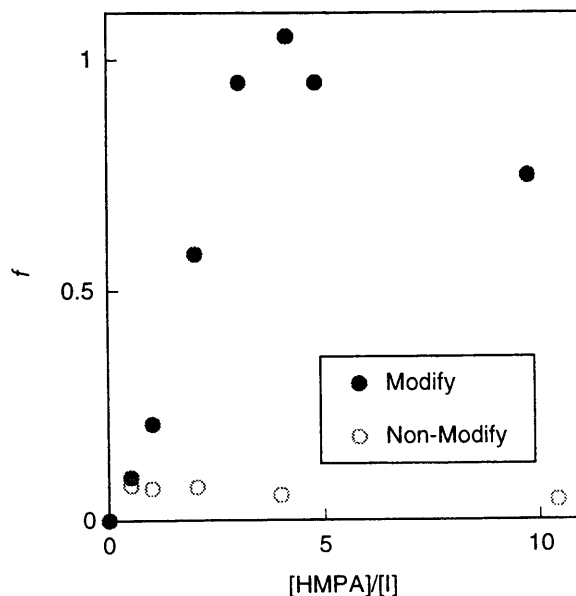


Fig. 4-9 Relationship between $[HMPA]/[I]$ and f in the polymerizations of styrene by modified and non-modified DPB-Mg. Conditions: $[DPE]/[I]$ 0 or 3.0, $[St]/[I]$ 50; solvent, THF; temp., r.t.; modification time, 3h; polymerization time, 24h.

アニオン (b) が生成する。一方、残ったカルバニオン (a) の方は、スチリルアニオンよりも共鳴安定化し、反応性が低くなるであろう。この反応性の差がPStの連鎖の長さにかたよりを生じるものと考えられる。

Table 4-2 Effect of Modification of DPB-Mg on the Polymerization of Styrene.

run no.	modification of DPB-Mg ^a					polymerization of styrene ^b				
	DPB-Mg [1] (mmol/L)	modifying agent (Mo)			time (h)	yield (%)	GPC data ^c		M_w/M_n	f^e
		[Mo]/[1]	[HMPA]/[1]				$M_n \times 10^{-3}$ calcd. ^d	obsd.		
N-01	17.3	—	0	0.508	3	94	5.0	66.2	1.29	0.076
N-02	14.4	—	0	1.00	3	100	5.3	76.4	1.33	0.069
N-03	17.1	—	0	2.05	3	98	5.2	72.2	1.36	0.072
α -01	13.0	α -MeSt	4.10	0.493	168	91	5.3	109	1.22	0.049
α -02	11.4	〃	4.10	0.947	168	94	5.5	64.4	1.17	0.085
α -03	12.9	〃	4.14	1.97	168	92	5.4	39.6	1.55	0.14
D-01	12.9	DPE	2.88	0.505	24	76	4.7	50.1	1.35	0.094
D-02	11.0	〃	3.95	1.01	3	99	6.0	28.4	1.35	0.21
D-03	16.0	〃	3.97	2.02	3	100	6.1	10.5	1.34	0.58

^a Modification conditions: solvent, THF; temp., r.t..^b Polymerization conditions: [styrene]/[1]=50; solvent, THF; temp., r.t.; time, 24h.^c Calibrated with polystyrene standards.^d M_n (calcd.) was calculated from $\{206 + M.W. \text{ of modifier} \times [Mo]/[1] + 104 \times [St]/[1] \times \text{yield}\}$.^e Overall initiation efficiency.4-3 修飾した DPB-Mg による St のアニオン重合¹⁵⁾4-3.3 修飾剤としての α -MeSt および DPE の添加効果

DPB-Mg に対し 0.5~2 倍量の HMPA を添加した系に、修飾剤として α -MeSt あるいは DPE を加えて St の重合を行なった。その結果を修飾剤無添加の場合とあわせて Table 4-2 に示した。単分散性に関して、修飾していないもの、 α -MeSt および DPE で修飾したものを比較すると、 α -MeSt で修飾したものの方が DPE よりも良い値を与えた。修飾されたアニオンの開始反応速度が St の生長反応速度よりも大きいためであると考えられる。また、開始反応効率に関しては、DPE で修飾したものの方が良い値を与えた。 α -MeSt の場合、St よりもアニオンに対する反応性が低いために、修飾のための付加反応は効率よく起こっていないように思われた。 α -MeSt あるいは DPE で修飾した系での開始反応効率と HMPA 添加量との関係を Fig. 4-9 に示した。修飾しない系、 α -MeSt で修飾した系および DPE で修飾した系を比較すると α -MeSt よりも DPE のほうが修飾剤としては優れている。さらに、HMPA の添加量を一定 ($[HMPA]/[DPB-Mg]=3$) に保ち、DPE の添加効果について検討を行った。その結果から、DPE の添加量もまた開始反応効率に影響を与え、単分散性も向上した。修飾反応に関与せず、過剰に存在する DPE は重合初期において St の単独生長を妨げる形で生長末端 (St アニオン) に付加し、一時的に生長速度を遅くさせる。また、過剰な DPE が多く存在するほど重合系全体の見かけの生長速度は遅くなる。このため開始反応はより起こりやすくなり、生長ポリマーの連鎖長が平均化されてくる。

4-3.4 環状ポリスチレンの合成¹⁶⁾

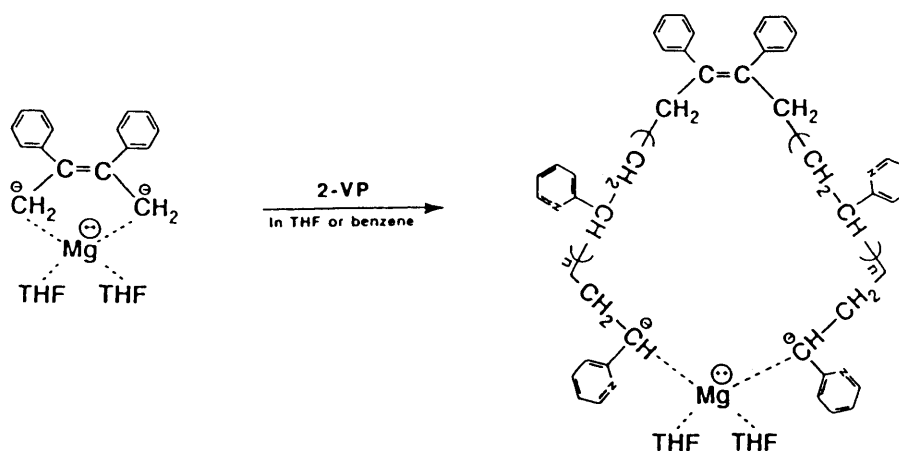
修飾した DPB-Mg を用いた合成したリビングポリスチレンと種々の二官能性カップリング剤との反応によって環状ポリマーの合成を試みた。カップリング剤が DCSi の場合、系の濃度が小さいほど二量化などの副反応は抑えられた。しかし、 M_w/M_n や M_p の値が反応前に比べて増加していることから、分子内カップリングは効率よく起きていないと考えられる。これは、リビング末端が求核性の高いスチリルアニオンであること、クロロシランは非常に求核置換を受けやすいことなどの理由から、分子間反応が起こりやすくなっていると考察できる。よって、クロロシランよりも求核置換性が低いと予想される *o*-および *p*-DBX を用いて環化反応を行ったところ、クロロシランの時よりも副反応は抑えられたように思われる。また *p* 体は、*o* 体と比べて良い結果が得られた。カップリング反応は、よく攪拌したカップリング剤溶液にリビングポリマー溶液をゆっくりと加える方法を採用した (50ml を約 3~4 時間かけて滴下)。カップリング剤は活性末端に対し、1.1~1.2 倍モルの量とし、反応温度は 0℃で行った。生成物は、反応溶液の溶媒を濃縮した後にメタノール再沈を行い、精製した。環化反応の評価は GPC カーブでのピークトップの分子量 (M_p) をカップリング前後で比較することにより行った。

4-4 DPB-Mg によるその他モノマーのアニオン重合¹⁷⁾

DPB-Mg を開始剤とする THF 中でのその他モノマーとのアニオン重合の結果を比較のため Table 4-3 に示した。1-PB の重合の場合は、St と違って HMPA 無添加系でも THF 中で重合が進行した。開始能も室温におい

Table 4-3 Anionic Polymerization of Various Monomers by using DPB-Mg Complex as Initiator in THF.

No.	Monomer	(M/l)	Initiator (M/l)×10 ²	[M]/ [I]	[HMPA] /[I]	Temp (°C)	Time (hr)	Yield (%)	Polymer	
									\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	St	0.411	1.510	27	0	r.t.	24	0	—	—
2	St	0.460	2.000	23	0	60	91	7	—	—
3	St	0.398	1.270	31	1.0	r.t.	24	100	57000	1.6
4	1-PB	0.292	0.584	50	0	r.t.	23	16	—	—
5	1-PB	0.324	0.620	53	1.0	-78	24	79	245000	1.2
6	1,1-DPB	0.274	1.960	14	0	r.t.	21	78	*	—
7	1,2-DPB	0.307	0.930	33	0	r.t.	120	6	—	—
8	BD	1.130	1.583	71	0	r.t.	72	0	—	—
9	BD	1.400	1.520	92	0.9	-78	24	0	—	—
10	IP	2.490	0.780	318	0	r.t.	72	0	—	—
11	AN	1.570	0.730	215	0	-78	2	17	—	—
12	MMA	0.313	0.258	121	0	r.t.	70	0	—	—
13	MMA	0.240	0.310	77	0	-78	18	78	—	—
14	MMA	1.063	0.943	107	1.3	-78	24	86	22000	1.2
15	E0	1.589	1.300	122	0	r.t.	10	33	—	—

* $[\eta] = 0.392$ (DL/G) in Toluene at 30°C.

Scheme 4-1 Anionic Polymerization of 2-Vinylpyridine by DPB-Mg.

Table 4-4 Glass Transition Temperatures of Cyclic Poly(VP)'s prepared using 1,2-DBX and 1,4-DBX as Coupling Agents.

Run No.	PVP protination $M_n \times 10^{-3}$	Cyclization		$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n^a	T_g of product (°C)
		Coupling agent	mol/l $\times 10^3$			
1	4.17	1,2-DBX	4.86	3.89	1.3	109.2
2	7.63		4.54	7.52	1.6	106.4
3	19.12		4.81	19.14	1.4	102.6
4	2.46	1,4-DBX	4.65	2.51	1.5	117.8
5	4.17		4.86	3.98	1.6	110.5
6	7.63		5.40	7.56	1.7	106.7
7	19.12		5.32	19.09	1.4	100.8

^a Determined by GPC.

てStと比べると高い値を示している。しかし、分子量分布は幅広く、HMPA添加系や低温での重合ではよりブロードになった。DPB-Mgによるイソブレン (IP) およびブタジエン (BD) の重合は、Stの場合と同様にHMPAを添加しないと全く重合しない。HMPAを添

加しても、かなり長時間の重合でポリマーが得られた。高い極性溶媒のジグライムを添加することにより重合速度が増加する傾向が認められた。開始能についてはStの場合と同様、極性溶媒中より無極性溶媒中の方が高かった。いずれの場合も得られたポリマーの分子量分布は、

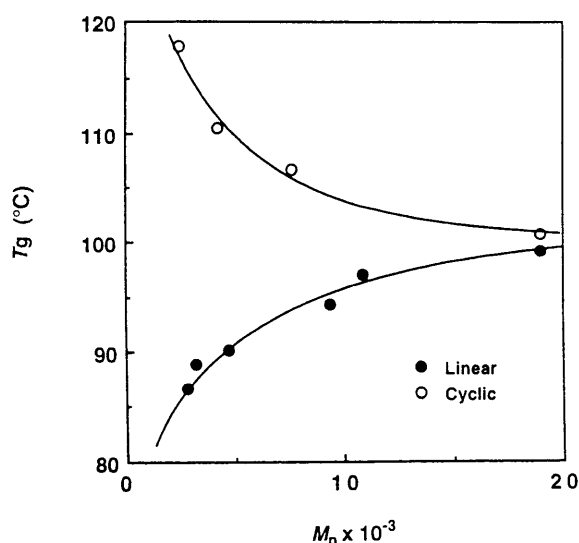


Fig. 4-10 Glass transition temperatures of linear poly (VP) and macrocyclic poly(VP) prepared by coupling reaction with 1,4-DBX at various molecular weights.

M_w/M_n で 1.2~1.4 程であった。全般的に IP と BD の重合性は、St よりも低く 1-PB よりもかなり低い重合性を示した。また、得られた PIP のミクロ構造を解析した結果、[3,4]構造が最も多く 6 割を占め、[1,2]構造が 3 割、[1,4]構造は少なく 1 割ほどであった。一方、PBD のミクロ構造は、[1,2]構造が最も多く 9 割を占め、[1,4]構造は 1 割ほどであった。エチレンオキシド (EO) の開環重合の場合、室温にてすぐに開始剤の赤色は、消失するが粘度の増加が認められ、凍結乾燥によって白色粉末の PEO が得られた。PEO は、水や有機溶媒に可溶性であった。しかし、高分子量になるほど粘性が増加し、有機溶媒にも溶け難くなった。このポリマーは、不安定であり分子量分布の確認は困難であった。

4-5 DPB-Mg による 2-ビニルピリジンのアニオン重合¹⁸⁾

DPB-Mg により、2-ビニルピリジン (VP) のアニオン重合を試み、HMPA の添加効果、重合温度の影響、溶媒の効果およびリビング性などについて詳しく検討した。HMPA を加えない系では開始反応効率 (f) は THF で 0.09、ベンゼン中で 0.39 であったが、開始剤に対する HMPA 添加量を増やすにつれて改善され、 $[HMPA]/[DPB-Mg] \geq 1$ で $f=0.8$ (THF 中)、1 (ベンゼン中) となった。この場合の重合は非常に速く、THF 中で 3 分、ベンゼン中で 15 分以内に 90% 以上の高収率でポリマー [P(VP)] が得られた。重合温度も重合性に鋭く影響し、最適温度は THF 中で 0 °C、ベンゼン中では 5 °C であると認められた。得られたポリマーの分子量単分散性は、 M_w/M_n 尺度で 1.4 (THF 中)、1.3 (ベンゼン中) であっ

たが、この開始剤によって調製したリビング P(2-VP) は、連鎖移動や末端の失活が認められず、設計された分子量をもち単分散性のよい P (VP) の合成に適することが分かった。分子量の制御されたポリマーの合成が容易であると同時に、Scheme 4-1 に示したように環状成長するという特徴により、環状ポリマーや環状マクロマーを高収率で合成するのに役立つと考えられる。環化反応性について数種カップリング剤を使用して行った結果を Table 4-4 に示した。得られた環状 P (VP) の T_g を DSC によって測定した結果を Fig.4-10 に示した。1,4-DBX によるカップリング反応は、 M_n が 2460 で、カップリング後のポリマーの T_g は、最高となり、その値は、117.8°C を示した。また、 T_g は、ポリマーの分子量が大きくなるにしたがって低下し、使用したリビングポリマーの M_n が 19120 で T_g は最低の 100.8°C を示した。1,2-DBX によってカップリング反応を行った場合、 T_g の変化が明確に認められた。ポリマーの M_n が 5000 以下では、その値が直鎖状のものより 20°C 以上も上昇した。

5 シラシクロペンテン-3-エン誘導体の合成¹⁹⁾

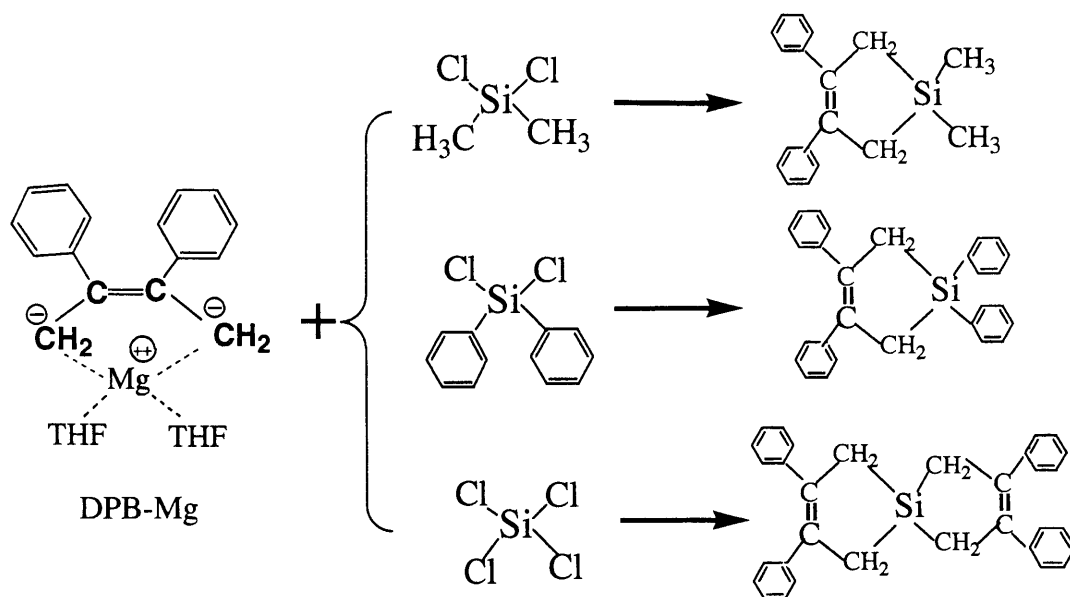
5-1 DPB-Mg 錯体とジアルキルシラン化合物としてジメチルジクロルシラン (Me_2SiCl_2)、ジフェニルジクロルシラン (Ph_2SiCl_2) にハロゲン化シランとしてテトラクロルシラン ($SiCl_4$) との各々の環化反応を THF 中にて試みた。いずれも高収率にシラシクロペンテン-3-エン誘導体を得た。

5-2 実験

精製した DPB-Mg 錯体 (赤色) と脱水精製したアルキルシラン化合物の THF 溶液で混合し、48 時間放置した後 (この間徐々に赤色が薄くなった。) 水によって分解し、希塩酸で中和して、ベンゼン抽出を行ない。無水 Na_2SO_4 で乾燥後、濃縮した。濃縮によって得られた固体をメタノール-ベンゼンにより再結晶を行った。いずれの反応も高収率にシラシクロペンテン-3-エン誘導体を得た。

5-3 1,1-ジメチル-3,4-ジフェニル-1-シラシクロペンテン-3-エンの合成²⁰⁾

DPB-Mg 錯体と Me_2SiCl_2 との環化反応は、Scheme 5-1 に示した。収率、97.4%；融点 78.0°C sharp。元素分析：C, 81.76；H, 7.62。実測値 C, 81.49；H, 7.33。IR：1250 cm^{-1} (CH_3)；698 cm^{-1} 。UV： $\lambda_{max}=225nm$ ； $\epsilon_{max}=14,972$ 。 1H NMR (CCl_4)、60MHz, 35 °C、基準として TMS によって測定した結果：7.0ppm (Ph)；1.92ppm



Scheme 5-1 Synthesis of Sila-cyclopenten-3-ene Derivatives

(CH₂); 0.3ppm の (CH₃)。

DPB-Mg 錯体と Na 金属ミラーとの反応によって得られた DPB-Na₂ 錯体と Me₂SiCl₂ との反応を行ない、DPB-Mg 錯体の場合と同様のシラシクロペンテン-3-エン誘導体化合物を得た。同じような反応により、DPB-Mg 錯体と Ph₂SiCl₂ との反応より定量的に 1,1-ジフェニル-3,4-ジフェニル-1-シラシクロペンテン-3-エンを得た。収率, 99.0%; 融点 114.0°C sharp。元素分析: C, 86.55; H, 6.23。実測値 C, 85.1; H, 6.15。IR: 1500cm⁻¹, 1430cm⁻¹(Ph); 698cm⁻¹。UV: λ_{max} = 220nm; ε_{max} = 31,845。¹H NMR: 7.5~7.0ppm (Ph); 7.0ppm (c-Ph); 2.47ppm の (CH₂)。

5-4 1,1-スピロビー (3,4-ジフェニルシラシクロ-3-ペンテン) の合成²⁰⁾

DPB-Mg 錯体と SiCl₄ との環化反応は, Scheme 5-1 に示した。収率, 73.0%; 融点 144.6~145.5°C。元素分析: C, 87.23; H, 87.23。実測値 C, 81.07; H, 6.31。IR: 1603cm⁻¹, 1455cm⁻¹, 1455cm⁻¹ (Ph); 1162cm⁻¹。UV: λ_{max} = 227nm; ε_{max} = 30,337。¹H NMR は (C₂Cl₄): 7.0ppm (c-Ph); 2.26ppm (CH₂)。

DPB-Mg 錯体とジアルキルシラン化合物との環化反応が, 収率よい理由 (scheme 3-2) として, この DPB-Mg 錯体は水によりプロトン化すると 1 の位置に先ず, プロトン化し, もう一方のカルボアニオンが 4 に安定する場合と 2 の位置に局在化した場合により左の場合は, さらに H⁺ により *cis*-DMStil を生成し, 次の場合は, *trans*-DMStil となり, 右の場合は, ジフェニルブテン-1 となると考えられる。このジアルキルシラン化合物との反応において, 先ず, 1,4-とこのように結合後に環

状物質になりシラシクロペンテン-3-エン誘導体となり, *cis*-1,4-の場合は, 結合して環状になり易いが, *trans*-型の場合は, 結合しがたく, これにより環状物質は得られず, これよりのみ生成することにより高収率にシラシクロペンテン-3-エン誘導体が見られると考えている。これら DPB-Mg 錯体を用いる合成法は極めて高収率で生成物を与える特徴を有している。

6 シラシクロペンテン-3-エン誘導体モノマーの合成と重合

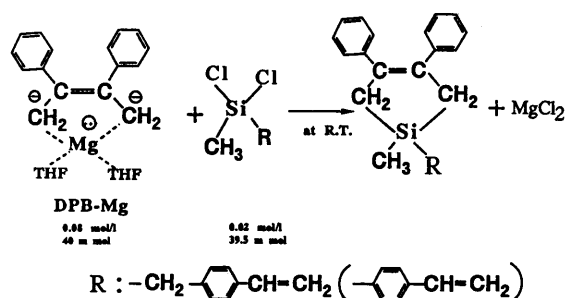
DPB-Mg とジクロロメチル (*p*-ビニルベンジル) シランあるいは, ジクロロメチル (*p*-ビニルフェニル) シランとのカップリング反応により 1-メチル-3,4-ジフェニル-1-(*p*-ビニルベンジル)-1-シラシクロペンテン-3-エン (VBSiCP)²⁰⁾, 1-メチル-3,4-ジフェニル-1-(*p*-ビニルフェニル)-1-シラシクロペンテン-3-エン (VPSiCP)²¹⁾ を 72%~80.1% の高収率にて合成した。これらのモノマー合成は, Scheme 6-1 に示したように行った。VBSiCP や VPSiCP のラジカル単独重合性を AIBN を開始剤とし, 60°C で検討した。VPSiCP の重合性を同種の誘導体である VBSiCP や *p*-トリメチルシリルスチレン (TMSS) と比較して, シリル基の置換基効果を考察した。この VPSiCP は, VPSiCP と同程度の高いシラシクロペンテン基を有するにも拘らず, ベンゼンおよび THF 溶媒中での単独重合速度は TMSS より 3 倍, VBSiCP より 6 倍, さらにスチレン (St) より約 21 倍ほど速く, 最も高いラジカル重合性を有することがわかった。また, VBSiCP (M₁) あるいは, VPSiCP (M₁) と St または MMA (M₂) との共重合を行い,

Table 8-1 Effect of [DPB-Mg]/[s-BuLi] Ratio on the Anionic Polymerization of Styrene by s-BuLi^{a)}

expt no.	DPB-Mg				yield (%)	PSt			
	[D] (mmol/L)	[St]/ [I] ^b	[D]/ [I]	time (h)		$M_n \times 10^{-3}$		(DP) _p ^c	M_w/M_n^d
						calcd ^c	obsd ^d		
ST01	2.40	128	0.527	1	89	11.8	13.9	141	1.06
ST02	⋯	⋯	⋯	24	98	13.0	15.3	157	1.04
ST03	4.83	128	1.04	1	49	6.52	6.32	120	1.27
ST04	⋯	⋯	⋯	24	94	12.5	10.8	156	1.26
ST05	15.5	128	3.39	1	31	4.13	4.99	59	1.16
ST06	⋯	⋯	⋯	24	89	11.8	6.32	128	1.64
ST07	⋯	⋯	⋯	72	92	12.2	5.15	122	1.76

^{a)} [St] ≈ 0.6 mol/L; [s-BuLi] ≈ 4.6 mmol/L; solvent, benzene; polymerization temperature, r.t.^{b)} Concentration of s-BuLi. ^{c)} Mn(calcd) was calculated from [St]/[I] × yield × 104. ^{d)} Determined by GPC.^{e)} Degree of polymerization was evaluated from molecular weight at the peak top of GPC curve.

VBSiCP の前者の場合、モノマー反応性比 $r_1 = 0.34 \pm 0.02$, $r_2 = 1.17 \pm 0.07$; 後者の場合、 $r_1 = 0.25$, $r_2 = 0.35$ を得た。VPSiCP 前者の場合、モノマー反応性比 $r_1 = 0.67 \pm 0.06$, $r_2 = 0.65 \pm 0.05$; 後者の場合、 $r_1 = 0.85$, $r_2 = 0.47$ を得た。VPSiCP は、置換基の立体的影響を受けにくかった。



Scheme 6-1 Synthesis of 1-Silacyclopent-3-ene Derivative

7 グリニャール型ポリマーの合成

7-1 ポリ (p-ブロムスチレン) と DPB-Mg による反応²²⁾

ポリ (p-ブロムスチレン) [P(BrSt)] と DPB-Mg との反応によるグリニャール型ポリマーの合成は、P(BrSt) のモデル反応としてブロムベンゼンと DPB-Mg との反応と併せて検討した。これらの反応は、ゆっくりと進行し、室温、THF 中、均一系でグリニャール試薬が生成する。DPB-Mg のマグネシウムは、 $=\text{C}-\text{MgBr}$ 結合を形成し、 $=\text{C}-\text{Br}$ 結合へ導入した反応において、ジエンのフラグメントは、DPB へ戻らなく、主に 3 量体オリゴマーになる。得られたグリニャール型ポリマー試薬は、求電子試薬のトリメチルクロロシランやミヒラーケトンなどと反応させると、それらに対応する基が、ポリマーに導入できる。グリニャール型ポリマー試薬は、一旦、溶媒を濃縮すると固定化し、その固体状のグリニャール型ポリマーは、再溶解するのに 2-3 日を要する特性

を有している。

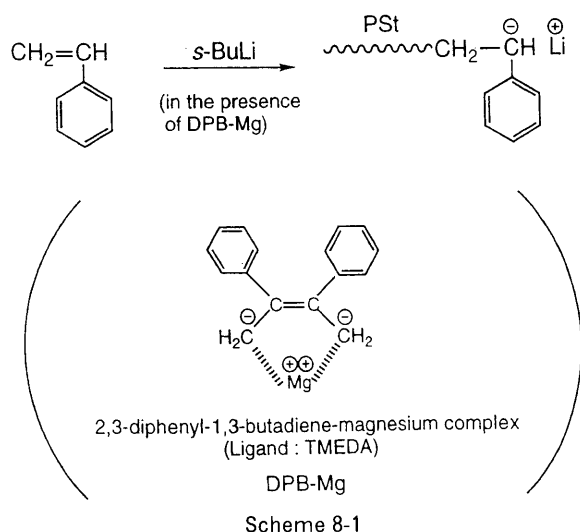
7-2 ポリ塩化ビニルと DPB-Mg との反応²³⁾

有機マグネシウム化合物である DPB-Mg とポリ塩化ビニル (PVC) との反応を行った結果、PVC の濃度が高い場合には (例えば、 $[\text{CHCl}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$)、ポリマーは不溶化するが、その濃度が 0.14 mol/l 以下では不溶化することなく白色粉末として回収される。反応生成物の構造としては、DPB フラグメントが付加したもの、炭素-炭素二重結合、シクロプロパン環が認められ、それぞれの比は、 ^1H NMR 強度比から 1 : 0.28 : 0.31 と算出された。PVC の反応前後における GPC 測定では、反応後、回収したポリマーのピークが若干ブロード化することと DPB フラグメントが各ポリマー分子に均一に付加していることが認められた。これらの結果から、PVC と DPB-Mg の反応では、 S_N 反応と β -脱離反応、さらに PVC のグリニャール化反応を経たシクロプロパン環形成反応が同時に起こっていることが示唆された。

8 DPB-Mg による精製剤としての応用

DPB-Mg 存在下での p-ビニルベンジルポリスチレンマクロモノマーのリビングアニオン重合²⁴⁾

DPB-Mg 存在下での s-BuLi による St のアニオン重合 (モデル反応) を行って、DPB-Mg の精製剤としての有効性を検証した結果、DPB-Mg 単独では St に対する重合開始能を持たない。重合系中に不純物としてアルコール、ハロゲン化合物が含まれている場合においては、DPB-Mg はできるだけ少ない量を重合系中に添加したとき、これら不純物に対する処理能力を有し、重合系を精製できる。更に、DPB-Mg は鮮やかな赤色を呈するため、指示薬としても有効である。しかし、開始剤の s-BuLi に対して DPB-Mg を過剰に添加した場合、および



不純物として PhCH_2Cl を添加した場合は、実測分子量が理論分子量よりも小さくなり、分子量分布の比較的広いポリマーが得られる (Table 8-1)。これは DPB-Mg と成長末端、域は、成長末端と不純物を処理したときの生成物との間で反応が起こるためと考えられる (Scheme 8-1)。したがってマクロモノマーのアニオン重合において、より精密な分子設計を目的とする場合、これらの副反応による影響をできるだけ少なくする必要がある。以上のことから、VB-PSt マクロモノマーのアニオン重合の精製剤として DPB-Mg を使用するためには、1) $s\text{-BuLi}$ に対して DPB-Mg を過剰に添加しない。2) 不純物としてハロゲン化合物は、できるだけ DPB-Mg 以外のもので除去したほうがよい。したがって、DPB-Mg のマクロモノマー重合への応用について、モデル反応を通じて得た結果から、DPB-Mg は VB-PSt のアニオン重合の精製剤として精製に必要な最小量を重合系に添加するとき、精製剤として有効に働くものと考えられる。

9 シラシクロペンテン-3-エン誘導体のアニオン開環重合²⁶⁾

9-1 シラシクロペンテン-3-エン誘導体のアニオン開環重合をアルキル BuLi によって行った。開環するが、二量体までで高分子量のポリマーは、得られなかった。シラシクロペンテン-3-エン環中のフェニル置換基が電子供与性基として働き、Si と $-\text{CH}_2-$ との間の電子密度が大きくなったためにアニオンと反応しにくくなったものと考えられる。

9 新規グラフトポリマーおよび二元鎖マクロモノマーの合成²⁶⁾

9-2 求核性の高いリビングポリマーによるシラシクロペンテン-3-エン環のアニオン開環を利用して、新規グラフトポリマーおよび二元鎖マクロモノマーの合成を試みた。ポリ (VPSiCP-co-St) とリビング PIp との反応では、幹ポリマー中に二種類のアニオンが生じる。シラシクロペンテン-3-エン環が、開環することにより生成するアリルアニオンと VPSiCP の Si-フェニル基の結合が切断することによりフェニルアニオンが生成する。VPSiCP ポリマーの反応性は、ポリ (VPSiCP-co-St) (VPSiCP: St = 3:7) > ポリ (VPSiCP) であった。リビングポリマーの反応性は、リビング PIp > リビング PSt であった。この場合における添加剤の効果は $\text{HMPA} > \text{TMEDA} > \text{無添加}$ 、リビング PIp に対し、等量添加し、24時間でポリアニオン化率 (f) の値は、最大値 (0.38) となり一定値に達する。これらのアニオンの反応性に差が認められるので、DPE によって生成カルバニオンを変性することにより、分子量のそろった二元鎖グラフトポリマーを合成できる。また、このポリアニオンを開始剤とした VP のグラフト重合では、高い開始剤効率にて重合できる。グラフトポリマーは、既存の線状高分子では得られない新しいモルフォロジーの構築などを目的として分子設計・合成されており、特異な物性を示すことが予想される。

結 言

本報では、DPB の合成法として、グリニャール法によりケトンの副生することなく好収率 (全収率 53.2%) に DPB が得られる。DPB のラジカル重合性は St より低い、容易に比較的高い分子量のポリ (DPB) が得られる。各種開始剤によるアニオン重合においては、ゲル化現象が見られたがラジカル重合では見られなく、カチオン重合では、メタノール可溶性の低分子量体しか得られない。DPB モノマーとの有機反応性は、高い反応性を示すことを見出し、その反応性がフェニル置換位置とアルカリ土類金属の種類によって、著しく異なる。DPB モノマーと Mg 金属との反応は、THF 中、室温にて緩慢な反応であるが、定量的に安定した DPB-Mg 錯体が合成できる。DPB-Mg は、その両末端が 2 価の Mg^{2+} に引きつけられているため環状型の生長になり、種々のカップリング剤と環化反応させることで環状ポリマーおよび環状マクロマーの合成に有利であることが期待される。新規化合物の合成は、いずれの場合も、高収率にシラシクロペンテン-3-エン誘導体 that 得られる。

新規モノマーの合成は、DPB-Mg と重合官能基を有するジクロロシラン誘導体とのカップリング反応により高収率にシラシクロペンテン-3-エン誘導体モノマーを合成できる。合成した新規モノマーの重合性および置換基効果について検討を行った。グリニャール型ポリマーの合成は、ポリ塩化ビニル (PVC) と DPB-Mg との反応により行った。ポリ (*p*-ブロムスチレン) [P(BrSt)] のモデル反応としてブロムベンゼンと DPB-Mg との反応を行った。前者の反応は、Sn 反応と β -解離反応、さらに PVC のグリニャール化反応を経たシクロプロパン環形成反応が同時に起こっていることが示唆され、有益な知見が得られた。さらに、後者の反応は、ゆっくりと進行し、室温、THF 中、均一系で可溶性のグリニャール型ポリマー試薬が生成し、有用な機能性ポリマーとして期待される。DPB-Mg による精製剤としての応用は、DPB-Mg 存在下での *s*-BuLi による (*p*-ビニルベンジル) ポリスチレンマクロモノマー (VB-PSt) のアニオン重合を行った。DPB-Mg と VB-PSt と全く反応せず、VB-PSt に対する重合開始能を持たないことが分かった。DPB-Mg は、精製剤として有効に働き、設計通りで単分散なポリ (VB-PSt) が得られた。その重合速度は DPB-Mg の添加量に影響を受ける。新規化合物として得られたシラシクロペンテン-3-エン誘導体のアニオン開環重合およびペンダントシラシクロペンテン-3-エン環をリビングポリマーで開環させたグラフトポリマーや異種類による枝を有する新規グラフトポリマーおよび二元鎖マクロモノマーの合成を行った。シラシクロペンテン環の高高さによる開環ポリアニオン化反応の影響を緩和するためにスペーサーとして St を導入した共重合体を用いて行った結果、ポリマー中に含まれる St が多い方が、ポリアニオン化率が上昇することと、リビングポリマーによる開環反応性では、リビング PSt よりリビングポリ (Ip) の方が優れている。これらのポリマーは、直鎖状ポリマーに比べて特異な物性が期待され、構造の明確なグラフトポリマーの新規機能性材料のさらなる開発への発展において有用である。

終わりに、いろいろとご助言いただいた、本学の名誉教授 浅見柳三先生、高橋憲助先生、高木幹夫先生方々およびお世話になりました皆様に厚く感謝を申し上げる。

Literature Cited

- 1) 浅見柳三, 高分子, 14, 137(1965).; 高分子, 14, 548(1965).
- 2) F.E.Mattews and E.H.Strange, Brit. Pat. 24790 (1910).
- 3) M. Szwarc *et al.*, *J.A.C.S.*, 78, 2656 (1956).; *Nature*, 178, 1168(1956).
- 4) I.Iwai and J.Ide, *Org. Synth.*, 50, 62(1970).
- 5) H.Inoue, M.Helbig, and O.Vogl, *Macromolecules*, 10(6), 1331(1977).
- 6) 近藤順治, 高木幹夫, 浅見柳三, 高分子論文集, 46, 769(1989).
- 7) 浅見柳三, 近藤順治, 第19回, 日本化学会要旨集, 260(1966).; 浅見柳三, 桑原豊, 近藤順治, 第15回, 高分子学会討論会要旨集, II E03, 435(1966).; 近藤順治, 高木幹夫, 浅見柳三, 第39回, 高分子学会年会要旨集, 39-2 I3-22, 127(1990).
- 8) 浅見柳三, 近藤順治, 第15回, 高分子学会年会要旨集, III B12, 97(1966).
- 9) 浅見柳三, 石川英宣, ゴム・高分子研究会 (東海) 21(1998).; A.hirao, Y.Sakano, K.Takenaka, and S.Nakahama, *Macromolecules*, 31, 9141(1998).
- 10) 浅見柳三, 近藤順治, 第26回, 日本化学会要旨集, 2S27, 1961(1972).; 近藤順治, 大木祐和, 岡本昌治, 高木幹夫, 高分子論文集, 50, 671(1993).; K.Ishizu, Y.Kondo, and M.Takaki, *Polymer*, 34(20), 4347(1993).
- 11) H.Yasuda *et al.*, *Organometallics*, 1, 388(1982).
- 12) 中澤綾子, 名古屋工業大学, 応用化学科, 高橋憲助研究室, 平成6年3月卒業論文, 6(1994).
- 13) 浅見柳三, 近藤順治, 第27回, 日本化学会要旨集, 227(1973).
- 14) 伊藤卓朗, 近藤順治, 高木幹夫, 第43回, 高分子学会年会要旨集, 43(2), III 3-1 187(1994).
- 15) 板倉主明, 近藤順治, 高木幹夫, 第45回, 高分子学会年会要旨集, 45-2, 1D28, 166(1996).
- 16) 伊藤卓朗, 近藤順治, 高木幹夫, 第43回, 高分子学会討論会要旨集, 43-6, 12P2e27 1876(1994).
- 17) 近藤順治, 高木幹夫, 浅見柳三, 第39回, 高分子学会討論会要旨集, 39-6, 17B-05 1563(1990).; 若尾尚史, 荒井亜佐子, 近藤順治, 高木幹夫, 第44回, 高分子学会年会要旨集, 44-2 II Pb034 166(1995).; 若尾尚史, 近藤順治, 高木幹夫, 第44回, 高分子学会討論会要旨集, 44-7, II-4-07 1196(1995).
- 18) 大木祐和, 久保 博, 近藤順治, 高木幹夫, 第42回, 高分子学会討論会要旨集, 42(6), 2247(1993).; 近藤順治, 大木祐和, 久保 博, 高木幹夫, 高分子論文集, 56, 542(1999).
- 19) 浅見柳三, 近藤順治, 第29回, 日本化学会, 中化秋季大会要旨集, 1D07, 165(1973).
- 20) 近藤順治, 大木祐和, 岡本昌治, 高木幹夫, 高分子論文集, 50, 671(1993).

- 21) 近藤順治, 若尾尚史, 板倉主明, 高木幹夫, 高分子論文集, 54, 571(1997).
- 22) 高木幹夫, 浅見柳三, 第23回, 高分子学会討論会要旨集, G12A12, 469(1974).
- 23) 高木幹夫, 近藤順治, 浅見柳三, 高分子論文集, 46, 550(1989).
- 24) 水谷洋子, 近藤順治, 高木幹夫, 第44回, 高分子学会討論会要旨集, 44-7, I-5-18 12801(1995).
- 25) 青木謙治, 近藤順治, 高木幹夫, 第46回, 高分子学会討論会要旨集, 46-8, 3 Pa 035 1645(1997).
- 26) 神野昌洋, 近藤順治, 高木幹夫, 第47回, 高分子学会討論会要旨集, 47-7, III Pd004 1513(1998).
- A) K.Takahashi, Y.Kondo, R.Asami, and Y.Inoue, 「Carbon-13 NMR Spectra of Arylmethyl Carbanions」, *Organic Magnetic Resonance*, 6, 580 (1974).
- B) K.Takahashi, Y.Kondo, and R.Asami., 「Nuclear Magnetic Resonances Spectra of Carbanions. Part 10.¹² Dibenzyl-barium, -strontium, and-calcium」, *Journal of the Chemical Society Perkin II*, 577 (1978).
- C) R.Asami, Y.Kondo, and M.Takaki, 「Synthesis of Poly (Methyl Methacrylate) Macromonomer by Group Transfer Polymerization, and Polymerization of the Macromonomer」, *A.C.S.Recent Advances in Anionic Polym.*, 381 (1987).
- D) 近藤順治, 小島和重, 白石武士, 高木幹夫, 浅見柳三, 「末端ケテンシリルアセタール型ポリスチレンの合成とその応用」, 高分子論文集, 46, 367(1989).
- E) 高木幹夫, 枚田 健, 近藤順治, 浅見柳三, 「コポリ (ビニルベンジルアルコール/スチレン) のメタリ化とリビングポリテトラヒドロフランのグラフト反応」, 高分子論文集, 46, 481(1989).
- F) 近藤順治, 高木幹夫, 奥 淳一, 上村一喜, 臼井和俊, 浅見柳三, 「GTP 法によるポリスチレン-graft-ポリメチルメタクリレート合成」, 高分子論文集, 46, 794(1989).
- G) 高木幹夫, 近藤順治, 鹿野政彦, 浅見柳三, 「コポリ (*p*-ジイソプロペニルベンゼン/ α -メチルスチレン) とリビングポリスチレンとのグラフト反応」, 高分子論文集, 47, 153(1990).
- H) 高木幹夫, 近藤順治, 栗野信明, 浅見柳三, 「コポリ (4-ビニル- α , α -ジフェニルエチレン/スチレン) とリビングポリスチレンとのアニオングラフト反応」, 高分子論文集, ノート, 47, 165(1990).
- I) J.Oku, T.Hasegawa, T.Kawakita, Y.Kondo, and M. Takaki, 「A Unique Structure of Poly (benzyl-dimethylvinylsilane) by Isomerization Polymerization」, *Macromolecules*, 24(6), 1253(1991).
- J) M.Takaki, K.Suzuki, Y.Kondo, and J.Oku, 「Hydrolysis of Condensed Triethoxysilyl-Terminated Polystyrene with Acid Catalyst」, *Polymer Journal*, 23(7), 917(1991).
- K) 鈴木佳太, 勝村軍平, 近藤順治, 奥 淳一, 高木幹夫, 「塩基触媒によるトリエトキシシリル末端ポリスチレンの縮合反応」, 高分子論文集, 49(10), 825(1992).
- L) H.Ohashi, N.Kotera, Y.Kondo, and M.Takaki, 「Preparation of α -m-vinylbenzyl- ω -carboxy-poly (methylmethacrylate) macromonomer」, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 15(9), 713(1994).