

聚合反應的立體化學

岩倉義男

I. 前言

聚合反應中的立體化學問題，近年來由 Ziegler 的合成結晶性的聚乙烯開始，Natta 的合成結晶性聚苯乙烯，聚丙烯及在美國進行的製備全順式聚異戊二烯，顯示出很快的進展，這個問題被認為在今後工業上、理論上都是非常重要的研究對象。

由具有取代基的乙烯類單體的聚合所得到聚合物中的不對稱碳原子雖然在以前已經注意到，但由於這些不對稱碳原子排列的不規則，是使聚苯乙烯，聚丙烯等只能得到非結晶性聚合物的原因。對於游離基型的聚合，曾進行過認為採用適當的方法，以使不對稱碳原子的排列有一定的定向性、有旋光性、因而能夠得到具有良好結晶性的聚合物的研究方向，也曾經使用過旋光性的聚合引發劑，及在側鏈上具有不對稱碳原子的乙烯類單體的研究，都全歸於失敗。因此曾認為由於游離基型的聚合反應，欲合成有規則配列的乙烯類聚合物是不適當的看法。但是，到 1956 年，由具有不對稱碳原子的乙烯類單體和丁烯二酸酐的共聚合反應，合成了具有旋光性的共聚物，對於這個研究方向給了新的刺激。1947 年，Schildknecht 將乙烯基異丁基醚用三氟化硼做為催化劑，進行陽離子聚合，闡明了雖然產率不好，但在聚合物中有結晶性的聚乙烯基異丁基醚生成。因為對此聚合物是希望得到具有一定的空間排列，具有規則性排列構造的。

Ziegler 使用了三乙基鋁-四氯化鈦複合物的固體非均相體系催化劑，成功地將乙烯在常壓

下聚合,所得到的聚乙烯的結晶性很好,並且知道軟化點也提高了。Natta 做了 Ziegler 系統的固體非均相體系催化劑的各種探討,用這些催化劑,發現可以合成丙烯,苯乙烯的結晶性聚合物,並將這些聚合物命名為同構型聚合物(isotactic polymer)。這裏,同構型聚合物為全 *d*-, 全 *l*-空間構型的規則排列構造的聚合物,整個看來,由於消旋因而不顯示旋光性。

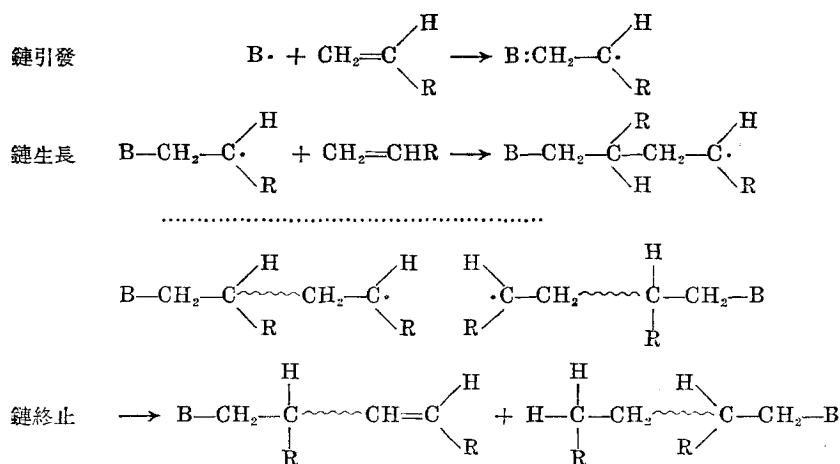
Natta 又用特殊的非均相催化劑進行丁二烯的空間定向聚合,發現有 *d*-, *l*- 構型很規則地交互出現的交互同構型聚合物(Syndiotactic Polymer)的存在。另外美國報導了使用 Ziegler 系統的非均相催化劑或金屬鋰的分散催化劑,成功地從異戊二烯製備全部順式的聚異戊二烯。

旋光性聚合物合成的研究工作,被 Natta 等的研究所刺激而出現的有 Price 的合成旋光性聚氧化丙烯。將 *l*-氧化丙烯用苛性鉀或氯化鐵-氧化丙烯複合物做為催化劑,合成了具有旋光性的聚-*l*-氧化丙烯。由這個研究工作的結論,可以更好地理解同構型聚合物的立體構造。

我們將到目前為止的結果綜合起來,加以整理,以“聚合反應的立體化學”為題,分別敘述於下。

II. 由游離基聚合合成旋光性聚合物

將像 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 通式那樣具有取代基的乙烯類單體,用光、熱或聚合引發劑進行聚合時,先是鏈的引發,經過鏈的生長,再是鏈的終止。例如將 $\text{B}\cdot$ 做為由過氧化二苯甲酰所生成的游離基,將鏈的終止,作為由歧化所引起的高聚物的生成反應時,圖示如下:



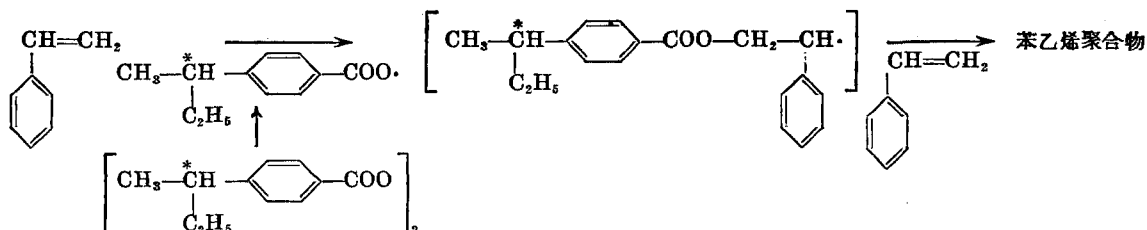
生成的聚合物中,每隔一個碳原子就出現一個不對稱碳原子。這樣的聚合物一般沒有旋光性,所得到的無定形聚合物,這被理解為是由於不對稱碳原子的空間排列的原因所致。由普通方法聚合所得到的聚合物中的不對稱碳原子的排列,被認為是 *d*-, *l*- 不規則地排列。由這個角度來考慮時,一般的取代乙烯類聚合物是不規則的 *d*-, *l*- 構型參入的共聚體,並認為是各種異構體的混合物^[1, 2, 3, 4]。對於這些聚合物中的不對稱碳原子,能使之有一定的空間排列的反應,例如像以 *l-l-l-l*...形式反應時,認為能得到全 *l*-空間構型的聚合物或全 *d*-構型的聚合物,但這種反應是很困難的,換言之,得到的是全 *l*-或全 *d*-聚合物的消旋化物。認為能夠得到完全是一種構型的聚合物,或者得到含有另一種構型較多的聚合物,能夠顯示出旋光性,沿着這個方向的研究,遠在 1896 年^[5]已經開始。

下面是按着這種想法去合成旋光性聚合物的幾個研究途徑。

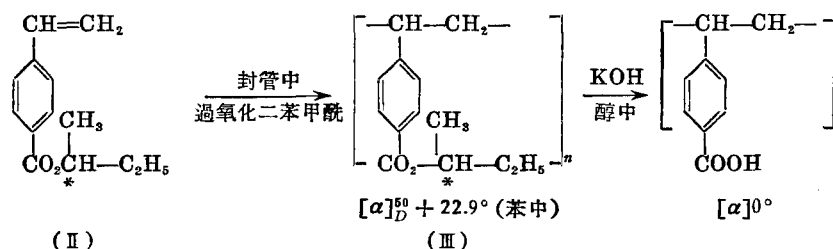
由普通的聚合方法,使用普通的聚合引發劑不能達到上述目的,因而有使用具有旋光性的聚合引發劑的方法,和使用在單體的雙鍵的取代基上引入不對稱碳原子的乙烯類單體的方法,使之

在一定的空間構型的影響下進行不對稱合成。

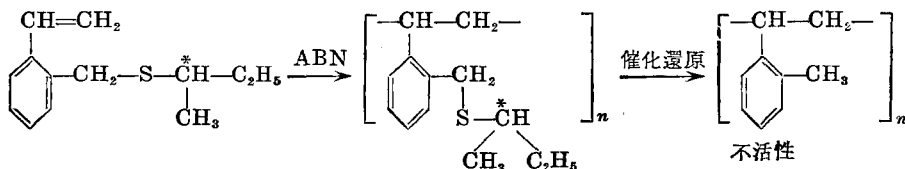
Marvel, Frank, Prill^[6] 等使用有旋光性的聚合引發劑 [*l*-對-仲丁基過氧化二苯醌(I)] 做了苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯腈等的聚合, 探試在其生成物中, 由於旋光性聚合引發劑的影響下, 是否能生成旋光性聚合物。由引發劑所生成的旋光性游離基, 在游離基聚合過程中附着於生長聚合物的末端^[7]觀察在這種影響下是否能得到旋光性聚合物, 結果, 沒有得到旋光性的生成物。



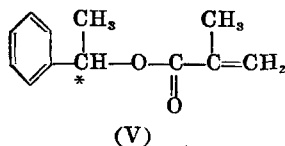
Marvel^[6] 和 Overberger 一起, 用具有旋光性取代基的單體做了游離基聚合, 想合成旋光性聚合物。就是將對-乙基苯甲酸-*d*-仲丁基酯(II)做本體聚合所得到的旋光性聚合物(III)進行水解, 將原來的旋光性基以 *d*-仲丁醇的形式去掉後, 旋光性消失。



更以同樣地探試到關於鄰-乙基-苄基-*d*-仲丁基硫化物 (*o*-Vinyl-Benzyl-*d*-S-Butyl sulfide) 的研究, 在這種情況下, 不對稱合成也沒有成功^[8]。



對於甲基丙烯酸-*l*-α-甲基苄基酯^[9](V) (*l*-α-Methyl Benzyl Methacrylate) 做了使用偶氮雙異丁腈引發劑的聚合, 將得到的旋光性聚合物用 PH_4I 在冰醋酸中水解, 除掉旋光性部分後, 也得到沒有顯示旋光性物。



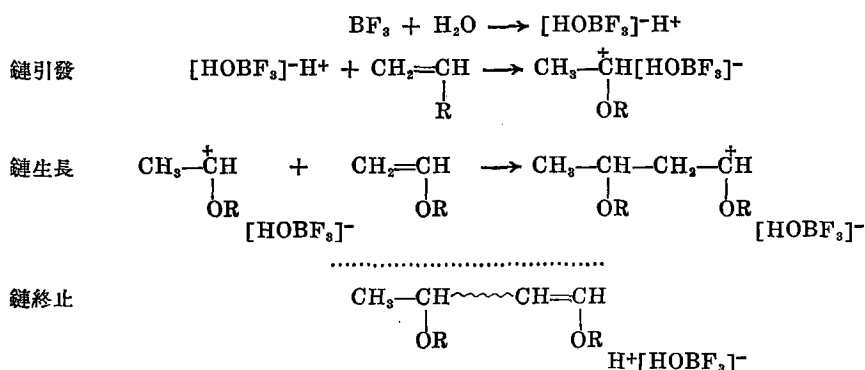
到 1956 年, 由 Beredzick^[9] 報導了由游離基聚合反應合成旋光性的聚合物。雖然由單獨的甲基丙烯酸-*l*-α-甲基苄基酯的不對稱合成沒有成功, 但將此和丁烯二酸酐以 1.5:1 的比例進行共聚合時, 得到有旋光性的共聚物, 用 PH_4I 和以前一樣水解除掉旋光性部分的 *l*-α-甲基苄基醇後, 此共聚物仍然顯明地表示出旋光性。其旋光度為 $[\text{M}]_D^{25} = +32.2^\circ$ 。

因此, 在這方面的研究, 被認為是很有興趣的研究對象。

III. 空間定向聚合

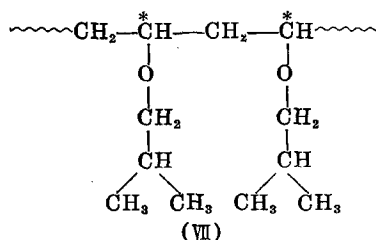
1. 由陽離子聚合合成結晶性聚合物

三氟化硼和少量的水做為共催化劑，將異戊二烯，乙烯基醚等在低溫下進行陽離子聚合反應生成聚合物，這種反應用反應式表示如下：



在這種情況下，認為不對稱碳原子的空間排列的不規則性，不僅是對聚合物的光學活性且對聚合物性質的影響也大。

1947 年，Schildknecht, Zoss, McKinley^[10]，做乙烯基異丁基醚的聚合，用氣體三氟化硼催化劑進行聚合時，得到橡膠狀無定形聚合物(VI)，與此對應，使用三氟化硼-乙醚複合物(BF₃-Etharate)催化劑，在 -80°C 進行聚合，發現得到結晶性聚合物(VII)



這些聚合物間的性質上的差別如表 1 所示，比較兩者拉緊時的 X-射綫圖，可以看出顯著的差別(圖 1)。

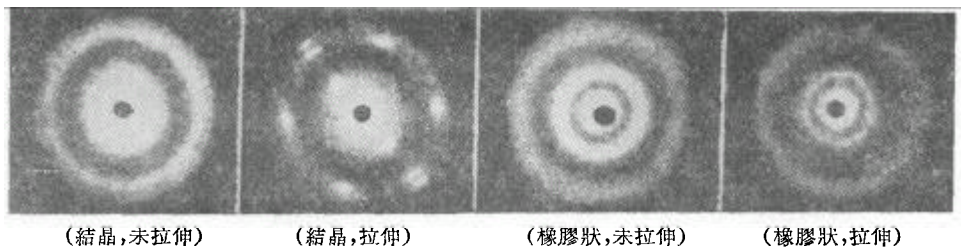


圖 1 聚乙烯基異丁基醚的 X-射綫圖

Schildknecht 在做了關於物理性質，分子模型的立體探討後^[11, 12]認為這兩種聚合物間的差異不是由於頭-尾，頭-頭結合而致使的，也不是分子量、枝化的差別，而是和不對稱碳原子排列不規則的無定形橡膠狀聚乙烯基異丁基醚相對應，結晶性物為規則排列的聚合物。是為異構體間差別的原因。

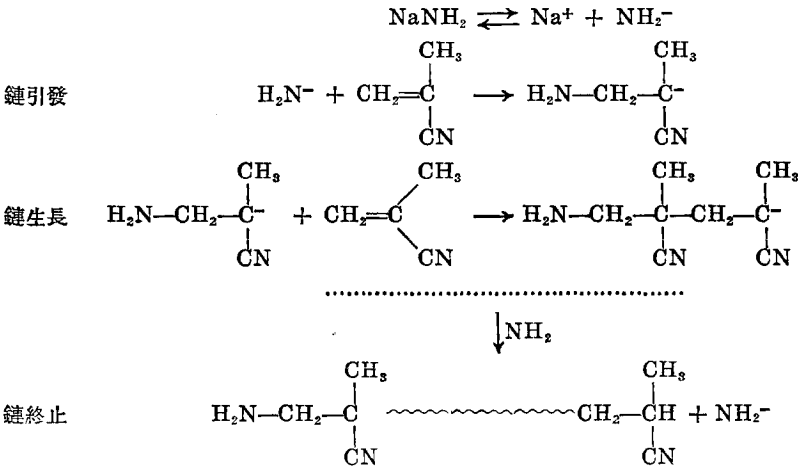
在這個討論之後，Natta^[13]闡明此聚乙烯基異丁基醚為 *l-l-l...* 構型和 *d-d-d...* 構型的外消旋體。

表 1 聚乙烯基異丁基醚(PVE)性質的比較

性 質	聚 合 物	橡膠狀型的 PVE(VI)	結晶型的 PVE(VII)
聚合		和 BF ₃ , 很激烈	和 BF ₃ -醚複合物, 很平緩
粘度		2.2~4.6	0.4~9.1
硬度		12~15	60~90
脆折點 °C		-22	-80
25°C 時的粘性		橡膠狀	無粘性
延伸性		橡膠狀	可部分冷拉(Cold Draw)
Esso Wax 中的溶解度 60°C		不溶	可溶
冷煉(Cold Milling)		破壞	少許破壞, 變為粘性

2. 由陰離子聚合合成空間定向聚合物

陰離子聚合為: 如用 NaNH₂ 做為催化劑, 在液體氨中, 使甲基丙烯腈聚合時所進行的反應可以用下式表示:



在這種情況下, 當然會有不對稱碳原子形成, 立體化學的探討也成為必要的。

1954 年, 意大利米蘭工業大學的 Natta 教授^[14, 15, 19]將丙烯, 苯乙烯, α-丁烯等用和 Ziegler 催化劑同一類型(陰離子聚合催化劑)的催化劑進行聚合時, 發現可以得到無定形聚合物和結晶性聚合物二種, 在這二種聚合物間有顯著的性質上的差異(參看表 2, 3), 其原因經探討的結果,

表 2

性 質 聚合物	特性粘度 cm ³ /g 10 ²	沿主軸的等 同週期 Å	由 X-射綫求 得的密度	密 度	一次轉 化點 °C	熔點 °C	溶 解 度		
							乙 醚	正庚烷	甲 苯
聚丙烯									
結晶	2.40	6.50±0.05	0.94	0.92	158~60	—	不溶	不溶	溶
結晶	0.17	6.50±0.05	0.94	0.91	148~50	—	不溶	微溶	—
無定形	0.55	—	—	0.85	—	75	溶	溶	易溶
聚-α-丁烯									
結晶	1.02	6.7±0.1	0.76	0.71	126~28	—	不溶	溶	易溶
無定形	0.35	—	—	0.87	—	65	溶	易溶	易溶
聚苯乙烯									
結晶	3.8	6.65±0.01	1.12	1.08	230	—	不溶	不溶	易溶

無定形聚合物和結晶性聚合物間的差異為一個是不對稱碳原子的不規則排列，另一個呈結晶性聚合物為很規則整齊地僅按一個方向排列而結合的，也就是說，是 $l-l-l-l- \dots$ 構型和 $d-d-d-d- \dots$ 構型聚合物的混合物(外消旋體)。這是兩者間差異的基本原因。

表 3

性 質 \ 聚 合 物	無 定 形 聚 合 物	結 晶 性 聚 合 物
外觀	二次轉化點上為橡膠狀 二次轉化點下為玻璃狀	用粉碎機可成白色粉末，在一次轉化點附近其薄片仍硬，可撓性
X-射線的觀察	有無定性結晶狀聚合物所特有的衍射帶	到 120°C 為結晶性
紅外光譜	無二色性	有顯著的二色性
對熱的性質	100°C 以下熔融而軟化	一次轉化點在 120°C 以上
對機械變形的性質	二次轉化點顯示粘彈性	結晶構造和異方性對應的變形約到 20% 為可逆彈性
抗張力	小	由於高分子的高度的排列，極大， 30~80 kg/cm ²

Natta 在決定這些結構時得出結論：由同一個粗聚合物中能夠得到相同粘度的結晶性和無定形聚合物，同時盡管無定形和結晶性兩種聚合物的紅外光譜相類似，而和推斷為具有分枝存在的同類物的紅外光譜有顯著的差異，又由無定形、結晶性二種聚合體的 X-射綫圖的比較看來，結晶性和無定形聚合物的性質上的差異不是分子量的差別，也不是有分枝的存在與否，而是由於排列的差異。

Natta 將這些結晶性聚合物，在一次轉化點稍高的溫度下抽絲，並且在稍低的溫度下延伸，做成纖維狀樣品，拍攝出這些纖維的 X-射綫光譜，解析、算出如表 4 所列的各種常數。

表 4

性 質 \ 聚 合 物	聚 丙 烯	聚 苯 乙 烯	聚- α -丁 烯	聚丁二烯-1, 2
等同週期 c	$6.50 \pm 0.05 \text{ \AA}$	$6.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$	$6.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$	$5.14 \text{ \AA}$
a'	$6.56 \pm 0.05 \text{ \AA}$	$12.64 \pm 0.05 \text{ \AA}$	$10.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$	$10.98 \text{ \AA}$
b'	$5.46 \pm 0.05 \text{ \AA}$	$12.64 \pm 0.05 \text{ \AA}$	$10.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$	$6.60 \text{ \AA}$
γ	$106^\circ 30'$	120°	120°	
單位晶胞的體積	$223.4 \text{ \AA}^3$	$921.5 \text{ \AA}^3$	$580.2 \text{ \AA}^3$	
單位晶胞內的單體數	3	6	6	2
密度(計算值)	0.936	1.124	0.96	0.96
密度(實測值)	0.922	1.085	0.915	0.92

由此，例如對於聚丙烯，在重覆單位中含有三個單體時，計算密度和實測密度很一致，而沿結晶軸方向的和三個單體相當的等同週期也和實測值 $6.5 \text{ \AA}$ 一致。由此可知道聚丙烯是以三個單體為重覆單位以螺旋狀連起來的構造(參看圖 2，但這是苯乙烯的情況)。

由這些事實，Natta 在下面所列舉的按一定的規律來排列的三種方式中，給與聚丙烯的結晶性聚合物為(2)的 $d-d-d- \dots$ 或 $l-l-l- \dots$ 型的構造。

(1) $d-l-d-l \dots$ 的排列

(2) 如 $d-d-d \dots$, 或 $l-l-l \dots$ 那樣的向一個方向的排列。

(3) 如 $d-l-l-l \dots$ 或 $l-d-d-d \dots$ 那樣的特殊排列。

對於這些類型的排列, Flory^[20] 敘述到(1)型的排列能給出最好的結晶性聚合物, 而為(1)的形式時, 重覆單位應含有 2 的整數倍的單體, 然而從前述的在等同週期中含有 3 個單體這一點看來, 必須(2)或(3)的類型。(3)的型式從或然率和反應機構(後述)看來, 這樣極特殊的排列的可能還是困難的。因此 Natta 將所得的結晶性聚丙烯的結構, 如上所述的, 決定為(2)的排列。

在這裏, Natta 提出將(2)型的聚合物命名為同構型聚合物。(1)型的聚合物為交互同構型聚合物, 對於不規則排列的聚合物稱為非同構型聚合物(Atactic Polymer), 將這些聚合物以主軸的方向在平面上拉開如圖 3 所示。

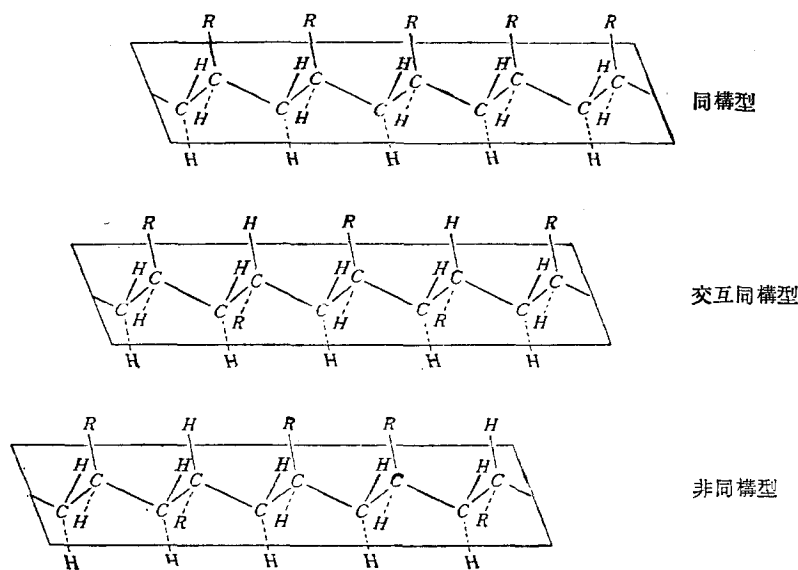


圖 3

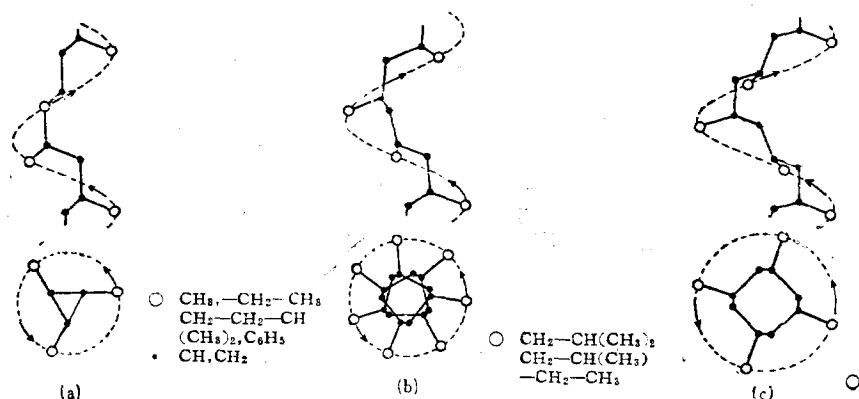


圖 4

Natta 除做爲同構型聚合物^[13, 14, 15, 19-27]合成了聚丙烯, 聚苯乙烯, 聚 α -丁烯外, 又合成了同構型的聚戊烯-1, 聚-3-甲基丁烯-1, 聚-4-甲基戊烯-1, 聚-4-甲基己烯-1, 聚丁二烯-1, 2, 交互同構型的聚合物有聚丁二烯-1, 2, 它們的性質和同構型聚合物同樣, 知道有高度的結晶性和優秀的機械性能。這些聚合物的性質及幾種構造如下:

表 5

性 質 聚 合 物	密度 g/cm ³	軟化點 °C	等同週期 Å	等同週期中之單體數
聚丙烯 <i>i</i>	0.92	160~170 一次	6.50	3
聚丙烯 <i>a</i>	0.85	-35 二次	—	—
聚丁烯-1 <i>i</i> I	0.91	126~128 一次	6.50	3
聚丁烯-1 <i>i</i> II	—	—	6.85	4
聚丁烯-1 <i>a</i>	0.87	-42 二次	—	—
聚戊烯-1	0.87	75~80 一次	6.60	—
聚-3-甲基丁烯-1	0.90	245 一次	6.84	4
聚-4-甲基戊烯-1	0.83	205 一次	13.85	7
聚-4-甲基己烯-1	0.86	188 一次	14.0	7
聚-5-甲基己烯-1	0.85	130 一次	6.50	3
聚苯乙烯 <i>i</i>	1.08	230 一次	6.65	3
聚苯乙烯 <i>a</i>	1.05	85 二次	—	—

符號: *i*: 同構型 *a*: 非同構型

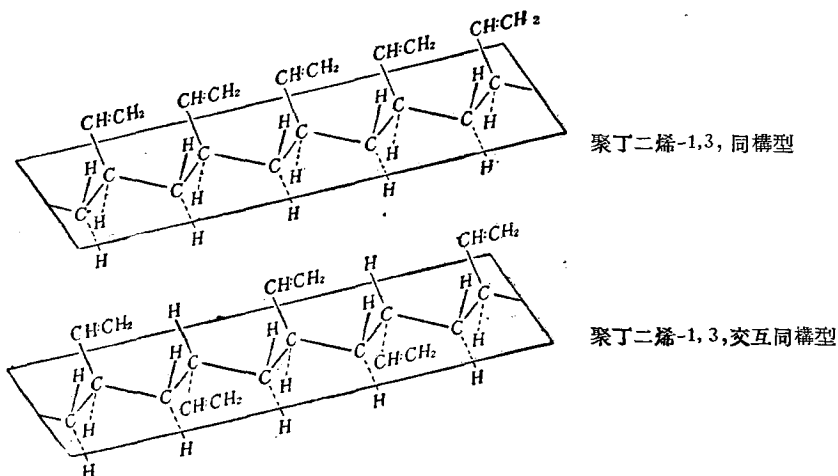


圖 5
表 6*

催 化 劑	收 率 %			
	丙 烯	丁 烯-1	3-甲基丁烯-1	戊 烯-1
TiCl ₃ -AlEt ₃ (0.04 克分子) (0.10 克分子)	85~90	60~70	85~95	30~40
TiCl ₄ -AlEt ₃ 0.04 克分子/50 毫升庚烷 0.10 克分子/100 毫升庚烷	35~45	30~40	60~70	1~3
(SiO ₂ -Al ₂ O ₃)/AlEt ₃ (8.3:1)+CrO ₃	—	15~17	—	—
Phillips 催化劑	1~2	1~3	—	—

* 這些聚合反應是在 80~90°C 下進行的

Schildknecht 所得到的聚乙烯異丁基醚也可以列入同構型聚合物的範疇中，被 Natta 所明確為和同構型聚 5-甲基己烯具有同一的立體結構，如圖 6 所示。

關於這些空間定向聚合物的合成方法。到現在為止的報告中還沒有較具體的實驗方法的記載，要抓住要點還是很困難的。為合成同構型聚合物，要抑制鏈轉移，使之有頭-尾的結合，並且在保持一定的空間構型下進行聚合是必要的。因此，游離基聚合或者陽離子聚合認為都不是適當的方法。如前所述的，Schildknecht 在低溫下用三氟化硼做催化劑，做了乙烯基異丁基醚的陽離子聚合，雖然得到同構型聚合物，但產量很壞。能够一般地滿足上述條件的聚合，用陰離子聚合是比較合適的。Natta 等用 K. Ziegler 的乙烯在低壓聚合所使用的催化劑，做了各種聚合探討的結果，得到了一些新的催化劑。用這些催化劑所得的結果示於表 6。

3. *l*-氧化丙烯的聚合

到此為止所敘述到的 Schildknecht 或 Natta 所得到的同構型構造的聚合物，在單體狀態下都沒有旋光性，而在聚合過程中形成不對稱碳原子。與此對應，有在單體狀態下已經具有不對稱碳原子，將此在聚合過程中保持一定的構型，仍然得到空間定向結構聚合物的研究。

這樣的研究雖然由 Price 和 Osgan^[28-30] 等在

1956 年成功，

實際上，關於

l-氧化丙烯的研究工作，很早就有人進行過。

使人驚訝的是在 1927 年，Levene 和 Walti^[31] 將 *l*-氧化丙烯和粉狀苛性鉀一起振盪。得到熔點 $55.5 \sim 56.5^\circ\text{C}$ ，具有旋光度 $[\alpha]_D^{25} + 25^\circ$ (氯仿中) 的聚合物 $[\eta]_{\text{sp}}/C = 0.141$, (0.7% 苯中, 25°C) Price 注意到這個事實，而用外消旋體的氧化丙烯，以同樣條件進行聚合，雖然得到相同分子量的聚合物，但為液體無旋光性物。

接着用氯化鐵-氧化丙烯複合物做為催化劑使 *l*-氧化丙烯進行聚合。得到分子量高的、有旋光性的結晶聚合物和分子量低的、被認為由於旋光性單體的轉化而生成的無旋光性內消旋聚合物。

與此對應，用同一催化劑做 *d*-、*l*-氧化丙烯的聚合時，伴隨着無定形聚合物的生成也得到結晶性聚合物。沒有旋光性的被認為是 *d*-聚合物和 *l*-聚合物的外消旋體 (圖 7)，是和 Natta 所謂同構型聚合物是同一型。表 7 所示為聚氧化丙烯的性質。

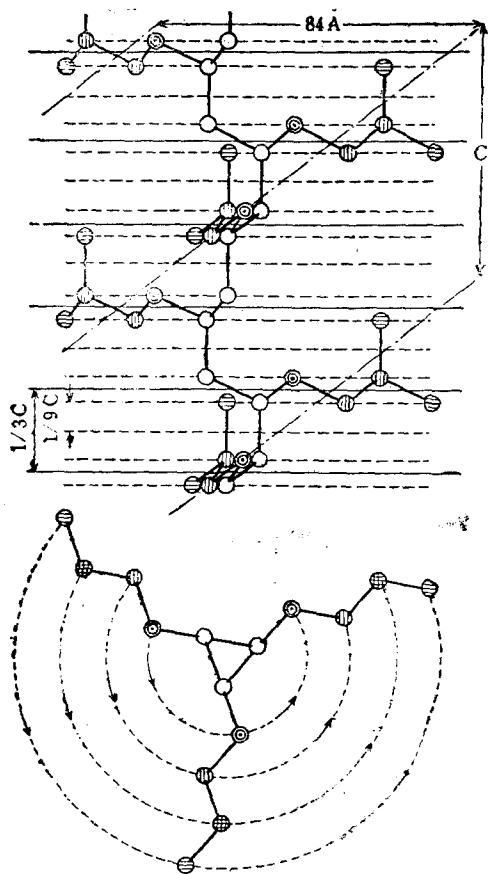


圖 6

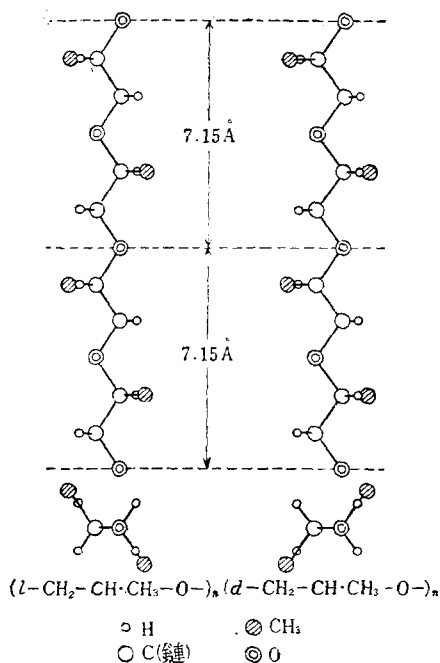


圖 7

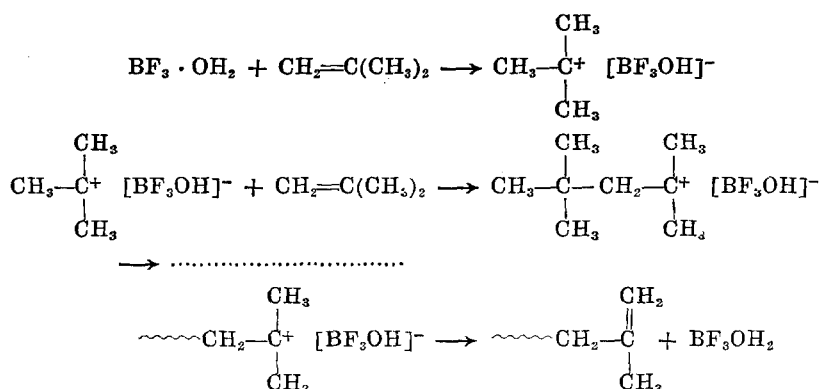
表 7

性 質 \ 聚 合 物	由 KOH 催化劑的聚合		由 <i>l</i> -氧化丙烯-FeCl ₃ 催化劑的聚合	
	由 <i>l</i> -氧化丙烯的聚合物	由 <i>d</i> -氧化丙烯的聚合物	由 <i>l</i> -氧化丙烯的聚合物	由 <i>d</i> -氧化丙烯的聚合物
聚合物之旋光度 $[\alpha]_D^{25}$	$-16 \pm 5^\circ$ (苯) $+25 \pm 5^\circ$ (氯仿)	— —	$-20 \pm 5^\circ$ (苯) $+25 \pm 50$ (氯仿)	— —
熔點(軟化點)	55.5~56.5°C	液體	72~74°C	72~74°C
冰點		-74°C, 呈玻璃狀	75~72°C	75~72°C
粘度(ln η rel/c)	0.13	0.12	3.11	3.12
產率	88	86	—	30

4. 空間定向聚合的機構和催化劑

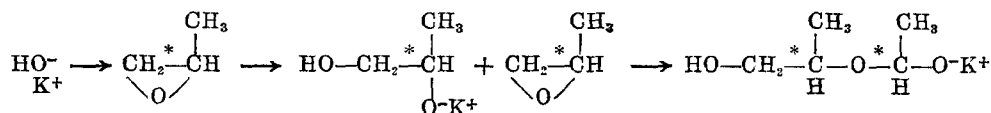
Schildknecht 在 -80°C 所做的乙烯基異丁基醚的聚合，認為是以如下的機構進行而生成具有空間特殊配列的聚合物^[13]。

三氟化硼由於微量的水分存在，乙烯類化合物的陽離子聚合是如前面所講的那樣以下式所示的機構來進行的。



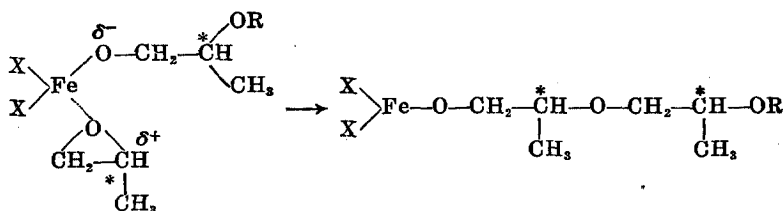
在很低的溫度下，三氟化硼和水成為固體複合物，乙烯類化合物的聚合引發反應是在固、液體的界面進行。鏈生長雖然是在 $+$ 電荷的聚合物鏈鎖和 $-$ 電荷的催化劑表面間的嵌入而進行，但在這時單體的嵌入受到空間的制限，保持一定的空間構型進行加成而使規則的空間構型的聚合物生成。

氧化丙烯的聚合^[29, 30] 和先前所提及的乙烯基醚及丙烯等的聚合不同，在單體中已有不對稱碳原子存在。將此用苛性鉀催化劑進行聚合時，生成如下的反應。



也就是說，催化劑的 OH^- 向氧化丙烯進行親核攻擊，使之開環。這時，第三碳原子(不對稱碳原子)和第二碳原子(次甲基碳原子)相比，由於甲基的效應使電子密度大，因此， OH^- 先攻擊電子密度小的第二碳原子，開環是在氧-第二碳原子間進行。因而單體中的第三碳原子的不對稱性在反應過程中不受任何影響，在使用 *l*-單體時生成具有 *l-l-l*... 那樣，一定的空間構型的聚合物，使用外消旋單體時，得到在主鏈中 *d*-, 和 *l*- 不規則排列的聚合物。

與此相反，使用氯化鐵-氧化丙烯複合物催化劑時，反應以下面的方式進行。



單體中的氧原子的成對電子和催化劑或者生長聚合鏈端部的鐵原子配位，結果使氧原子上的電子密度變小增強 I-效應，而使氧-碳原子間的極化增大。這時，第三碳原子由於甲基的影響容易給出電子，與 OH⁻ 攻擊時的情況相反，使氧-第三碳原子間易於斷裂。也就是說第三碳原子上的 + 電荷比第二碳原子增加的多。接着這個 + 電荷的第三碳原子和聚合物首端的 O⁻ 結合，單體就這樣進入聚合物-鐵原子之間而完成生長反應。

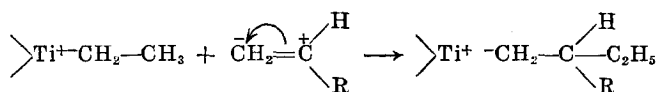
這時，由於鐵原子存在於固層的催化劑表面，使得生長聚合的鏈鎖、固層上的鐵原子及與此配位的單體間有特定的空間關係致使聚合物的生長具有一定的空間構型。這時對於催化劑的鐵原子接以 *l*-氧化丙烯則加成的單體為 *l*-，如果開始為 *d*-時，則祇使 *d*- 進行加成。當催化劑不是固體狀態而溶解於液相時，催化劑-聚合物、鏈鎖-單體間的特定的空間關係不能保持，使生長聚合物分子內不規則地含有 *d*, *l*, 兩種構型的不對稱碳原子，生成的聚合物為無定形。

Natta 將他們用陰離子型催化劑進行的聚合反應做了如下的說明^[13]。

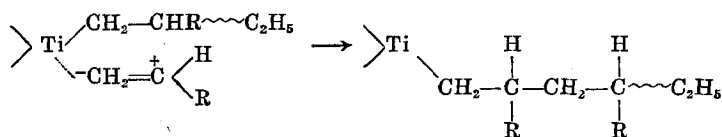
適合於合成結晶聚合物的催化劑的共同特徵是和屬於週期表 4~8 族的過渡金屬(Transition Metal, Natta 用 Zwischen-Schalenelement 表示的)的低價化合物有關係的。即 VCl₂, TiCl₂, TiCl₃ 等過渡元素的低價狀態的化合物，和金屬氫化物、金屬烷基物等的助催化劑形成複合物，這些被認為是起了陰離子型催化劑的作用。這些過渡金屬化合物富有鹽基性，和金屬氫化物或者金屬烷基物能形成複合物，和這些過渡金屬的低離子化電壓相對應。能使金屬-氫鍵、金屬-烷基間鍵向生成 H⁻ 或負碳離子的方向強烈極化。雖然是同一個過渡金屬，易於給出電子的，也就是說電子的“工作函數”或者離子化電壓愈低的作為催化劑愈好。

對於 TiCl₃-Al(C₂H₅)₃，首先是 TiCl₃ 和 Al(C₂H₅)₃ 反應生成複合物，在這個複合物中生成的 Ti-C₂H₅ 鍵，由於極化具有 Ti⁺-CH₂-CH₃ 的電子結構，在此正負離子間單體保持一定的空間關係進入而固定。

以上是屬於反應的初期階段。

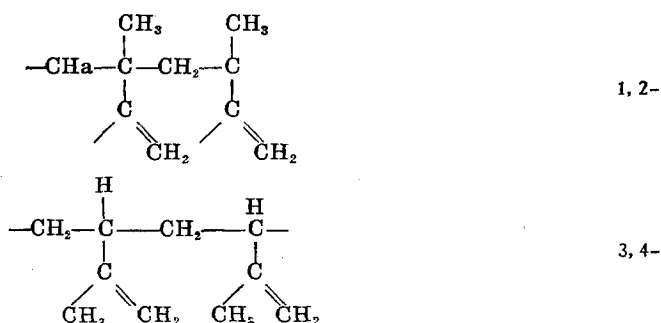


生長階段為單體連續地向催化劑表面化學吸附，向 Ti-生長鏈鎖間和前同樣地保持一定的空間構型進行加成的反應。



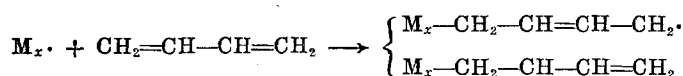
終止反應由氫負離子 H⁻ 的轉移所引起，結果是生成的 Ti⁺-H⁻ 鍵由於前述理由強烈地極化使得催化劑再生。

結果，所生成的聚合物在一端具有催化劑組成部分的乙基，而另一端具有雙鍵。鏈鎖的破壞是由生長鏈鎖和單體間電子的交換而產生的。



在以前這些雙烯類的聚合是用加熱或使用游離基聚合催化劑的方法^[36, 38]和使用離子型聚合催化劑^[37, 38]的方法。不論對於那個單體，這些聚合方法都沒有得到單純的一種結構單位的聚合物，祇能得到各種結構單位的混合物。這些並不是在同一分子中祇有同一種結構單位的聚合物的混合物，而認為是在同一個分子中有各種結構單位。

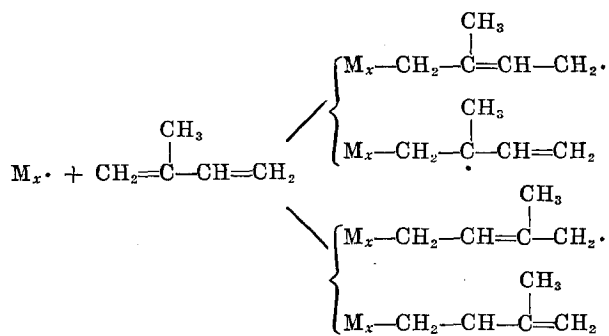
Flory^[39]關於這些給與如下的說明。對於用 $M_x \cdot$ 所表示的鏈狀游離基有丁二烯加成時，認為雙烯末端的碳原子和 $M_x \cdot$ 加成成功如下的共振雜化體，新的單體在此共振雜化體的 4- 或 2-



的位置上加成，前者生成 1,4-結構，後者生成 1,2-結構。1,4-結構更有反式，順式的異構體，1,2-結構具有 *d*- 或 *l*- 不對稱碳原子*。各種結構單位的比例是由它們的生成的反應速度來決定的，因此認為是因為聚合溫度而變化的。對於丁二烯的游離基聚合，雖然聚合物中的 1,2-結構的比例由於溫度沒有什麼變化，幾乎是 18~20% 的一定值^[36]，但反式、順式的比例變化很大，反式-1,4-結構在 100°C 聚合時是 40~50%，而在 -20°C 時增加到 78~80%^[36, 38]。

有興趣的是丁二烯和苯乙烯、丙烯腈等乙烯類單體共聚合時，聚合物中的 1,2-結構減少，1,4-結構增加^[42]，但反式、順式的比例沒有變化。因此認為在共聚合下，其單體和雙烯單體比較起來對於雙烯鏈鎖末端游離基的加成前者是快的。

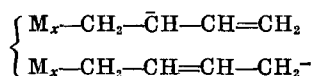
對於異戊二烯的聚合，由於是非對稱結構發現了 1,2-, 3,4-結構及 1,4-頭尾，頭-頭，尾-尾結合的結構^[35, 41]。異戊二烯單體向鏈狀游離基加成時生成如下的二種共振雜化體。



在聚異戊二烯中 1,4-結構較多，1,2-, 3,4-結構少的事實^[43]說明不管共振雜化體或者丁二烯也同樣地在末端容易形成游離基的形式。

* 決定 1,2-, 1,4-結構的比例有化學方法和物理方法。化學法有 Kolthoff^[40] 的過安息香酸法，這是利用過酸向雙鍵的加成速度，對於對稱結構和不對稱結構的雙鍵約差 25 倍的事實，而來定量主鏈內的雙鍵和側鏈上的雙鍵的方法。物理方法是比較紅外吸收光譜的方法，1,2-, 1,4-結構的比例在 ±1% 的誤差範圍內可以決定出來，也可求出反、順的比例。

由離子聚合的聚-1,3-雙烯和由游離基聚合的聚合物有顯著的不同,由臭氧化分解分析的結果,沒有得到能支持具有1,4-結構的結果^[38]。由過安息香酸滴定^[40]認為使用Na^[40], Alfin 催化劑的聚丁二烯含有很多側鏈雙鍵。例如用Na催化劑,聚合溫度50°C下,53%的有側鏈雙鍵存在。各結構單位的比例由於溫度而變化^[34, 40],升高溫度則1,2-, 3,4-結構減少,1,4-結構增加。這被認為在Na催化劑等的陰離子聚合下,由於共振雜化體中負電荷比在中央碳原子的機會較多所致。這個事實也暗示着由於催化劑或聚合條件,有能生成純粹1,2-結構的雙烯聚合物的可能性。



在陽離子聚合時相反,認為含有1,4-結構較多^[39]。

由很多這樣的實驗或探討的結果,雖然認為合成由同一種的結構單位構成的聚合物是困難的,但最近在美國,意大利相繼地成功了這個合成。

先是美國的Firestone, Goodrich, Goodyear 三公司合成了和天然橡膠具有完全相同結構的聚異戊二烯,並做了汽車外胎的長期運轉實驗^[44]。

Firestone 的 Stavely 等考慮到改良現在所用的乳液聚合,共聚合,單體種類等來改善合成橡膠的性質已經達到限度,而用金屬鋰做為催化劑的整體聚合^[45]。先將鋰在凡士林或石油礦脂(Petroleum Jelly)浸漬放入密閉容器中,空氣用氮氣置換,在200°C下激烈攪拌30分鐘(18,000轉/分)得到直徑20 μ 的分散物,鋰的濃度通常是35%,在這個分散系統中1克鋰的表面積約1米²。

將0.1份鋰,100份異戊二烯放入密閉容器中,完全除掉水分、空氣及含氧的化合物,在40~50°C加熱就會開始聚合反應,異戊二烯的純度愈高反應性就愈好。一旦聚合開始,下面的生長反應為很激烈的放熱反應,降低溫度到30~40°C繼續進行到完成反應。生成的聚合物和最好的天然橡膠比較,具有和天然橡膠相同程度或更大的平均分子量,分子量的分佈也相似。將聚合在較低溫度下進行時,得到的膠化量少,特性粘度較大的聚合物。由紅外吸收光譜分析的結果,在聚合物中完全沒有1,2-, 反式-1,4-結構生成。X-射綫圖和天然橡膠相同,知道有1,4-頭尾結構。臭氧化的結果知道有少量3,4-結構存在。由這樣所得到的、用100%聚異戊二烯("Coral" Rubber)做的汽車輪胎,在行車中的生熱性完全和天然橡膠同。

在另一方面,Goodrich 公司和這個"Coral"橡膠對應,改良了由K. Ziegler 所報告的乙烯的聚合催化劑做異戊二烯的聚合,成功於全順式或全反式聚合物的合成^[47]。順式聚異戊二烯(Ameripol SN)的紅外吸收光譜幾乎和天然橡膠相同,但由於氧化含有C-O鍵的吸收光譜,又含有少量的1,2-, 3,4-結構。一般認為天然橡膠都是全順式聚異戊二烯,但他們報告了在天然橡膠中亦有1,2-, 3,4-結構存在。也就是說11.25 μ 的吸收高峯為3,4-結構,這在Ameripol,天然橡膠中都有,但Ameripol比天然橡膠多1%。10.9 μ 的峯表示1,2-結構,兩者都是在1%以下,由紅外線法不能夠清楚地區別出來。但反式-聚異戊二烯在順式中是不溶的,此混合物到2%為止可用位相差顯微鏡來區別,用這個方法不能確定在Ameripol中的反式-聚合物的存在。X-射綫圖和天然橡膠相同,表示出具有順式-1,4-頭尾結構。又由於二次轉化點和天然橡膠相同得出主鏈的組成是同一的結論。但關於詳細的催化劑,聚合方法,反式聚合物的製法,性質等都沒有記載。G. Natta 關於共軛雙烯的聚合發現由1,2-加成生成光學異構體,得到同構型、交互同構型的聚合物,由於1,4-加成得到順式、反式的幾何異構體。由1,4-加成所得到的聚丁二烯,由紅外線吸收光譜的結果看來幾乎是純的1,4-順式,可以拉長300~400%,冷卻到-30°C

給出非常清楚的纖維圖形，解析的結果為 $a = 4.60\text{\AA}$, $b = 9.50\text{\AA}$, $c = 8.60\text{\AA}$, $\beta = 109^\circ$ ，這個順式-1,4-聚丁二烯的向 ab , bc , ac 面的投影圖如圖 8 所示的。

從以上的事實，從共軛雙烯單體生成的 1,4-聚合物，從乙烯類單體生成同構型聚合物，同樣地在單體的熔點溫度下進行聚合^[41]或者使用固體催化劑在催化劑表面使單體吸附向一面生長着的鏈鎖加成看來，都是在固、溶體的界面上聚合，使鏈鎖和單體間常保持特定的位置進行加成時，才有可能得到全順式、全反式的具有整齊規則排列的聚合物。

與進行共軛雙烯的空間定向聚合研究的同時，由 Smith 等探試着使用反式、順式的二元醇和反式、順式二元羧酸，由縮聚反應來合成具有全順式、全反式及順式-反式混合的空間結構的聚酯類^[47]。所合成的有純的順式及反式的 2-丁烯二醇，將此和順丁烯二酸、反丁烯二酸縮合得到反-反，順-反，順-順，反-順的四種結構的聚酯。將這些水解各可得回原來的原料，所以是由純粹的一種結構而構成的聚合物。所得聚合物的 X-射綫

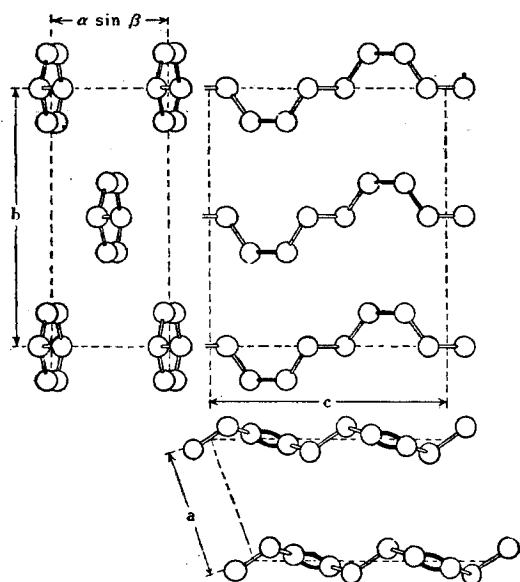


圖 8

圖表示出祇有反-反式聚酯有結晶性。又用 PtO_2 催化劑進行加氫，得到如下的還元速度常數。

$$\text{反-反} \cdots \cdots k = 4.86 \times 10^{-2} \text{ 分}^{-1}$$

$$\text{順-順} \cdots \cdots k = 18.96 \times 10^{-2} \text{ 分}^{-1}$$

到現在為止做為最難合成的全順式、全反式雙烯類聚合物合成工作的進行，以及 J. Bonner 的關於在植物體內橡膠生成的研究工作在一起，對一般具有整齊規則排列構造的聚合物合成，同時也對於生物體內的催化反應機構的研究給了一些示唆，Smith 等的關於空間定向聚合的化學反應，更具體地暗示了在立體化學中佔有的重要性。

參考文獻

- [1] C. S. Marvel, "Chemistry of Large Molecules", p. 240.
- [2] P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry".
- [3] H. Staudinger, "Die Hochmolekularen organische Verbindungen" Julius Springer, Berlin, p. 114 (1932).
- [4] C. W. Bunn, "Advances in Colloid Science" Vol. II, p. 124. New York, Interscience Publishers.
- [5] P. Walden, Z. Physik. Chem., **20**, 383 (1896).
- [6] C. S. Marvel, R. L. Frank and E. Prill, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1647 (1943).
- [7] Price, et al., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1103 (1942); *ibid.*, **63**, 2798 (1941).
- [8] C. S. Marvel and C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2106 (1946); C. G. Overberger and I. L. L. Palmer, J. Am. Chem. Soc., **78**, 666 (1956).
- [9] N. Besedzick and C. Schuerch, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2646 (1956).
- [10] C. E. Schildknecht, A. O. Zoss and C. McKinley, Ind. Eng. Chem., **39**, 180 (1947).
- [11] C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, J. M. Lambert and A. O. Zoss, J. Am. Chem. Soc., **40**, 2104 (1948).
- [12] C. E. Schildknecht, S. T. Gross and A. O. Zoss, Ind. Eng. Chem., **41**, 1998 (1949).
- [13] G. Natta, Angew. Chem., **68**, 393 (1956).
- [14] G. Natta, J. Polymer Sci., **16**, 643 (1955).
- [15] G. Natta, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1708 (1955).

- [16] K. Ziegler, Belg. Pat. 533, 362.
- [17] K. Ziegler, E. Holzkanp, H. Breil and H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 426, 541 (1955).
- [18] K. Ziegler and H. Martin, *Makvomol. Chem.*, 18/19 186 (1956).
- [19] G. Natta, *Makvomol. Chem.*, **16**, 77, 213 (1955).
- [20] P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 56 (1953).
- [21] G. Natta, *Angew. Chem.*, **67**, 430 (1955).
- [22] G. Natta, *Chim. and Industria [Millano]*, **37**, 888 (1955).
- [23] G. Natta, et al., *ibid.*, **37**, 927 (1955).
- [24] G. Natta, et al., *Rend. Atti Acced. nag. Lincei.*, *Sevie VIII*, Bd. 19, 5, 229 (1955).
- [25] G. Natta, et al., *ibid.*, *VIII*, Bd. 19, 6, 404 (1955).
- [26] P. Carodini, et al., *ibid.*, *VIII*, Bd. 19, 6, 453 (1955).
- [27] G. Natta, et al., *Chim. and Industria [Millano]*, **38**, 124 (1956).
- [28] C. C. Price and E. St. Pirre, 128th Meeting, *Am. Chem. Soc. Mineapolis, Minn.* Sept. 12 (1955).
- [29] C. C. Price, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 690 (1956).
- [30] C. C. Price and M. Osgan, *ibid.*, **78**, 4787 (1956).
- [31] P. A. Levene and A. Walti, *J. Biol. Chem.*, **73**, 265; **75**, 325 (1927).
- [32] C. D. Harries, *Ber.*, **38**, 1195, 3985 (1905); *ibid.*, **45**, 943 (1912); *Ann.*, **395**, 211 (1913).
- [33] R. Pummerer, G. Ebermayer and K. Gerlach, *Ber.*, **64**, 809 (1931).
- [34] J. R. Katz, *Chem. Ztg.*, **49**, 353 (1925).
- [35] G. B. B. M. Sutherland and A. V. Jones, *Faraday Soc. Discussions*, **19**, 281 (1950); J. E. Field, D. E. Woodward and S. D. Gehman, *J. Applied Phys.*, **17**, 386 (1946); W. S. Richardson and A. Sacher, *J. Polymer Sci.*, **10**, 353 (1953).
- [36] E. J. Hart, A. W. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1980 (1949); R. R. Hampton, *Anal. Chem.*, **21**, 923 (1949).
- [37] J. D. Dianni, F. J. Naples and J. E. Field, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 95 (1950).
- [38] F. W. Meyer, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1570 (1949).
- [39] P. J. Flory, "Principles of Plymer Chemistry", p. 238 (1953).
- [40] I. M. Kolthoff and T. S. Lee, *J. Polymer Sci.*, **2**, 206 (1947); I. M. Kolthoff, T. S. Lee and M. A. Mairs, *ibid.*, **2**, 220 (1947).
- [41] M. A. Reinhart, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 784 (1956).
- [42] F. C. Foster, J. L. Binder, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2910 (1953).
- [43] C. Harries, *Ann.*, **395**, 264 (1913).
- [44] *Chem. and Eng. News*, 1955, 3716, 4518, 5026.
- [45] F. W. Stavely, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 778 (1956).
- [46] G. Natta, *Angew. Chem.*, **68**, 615 (1956).
- [47] W. Mayo Smith, Jr. K. C. Eberly, E. M. Hanson and J. L. Binder, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 626 (1956).