

Title	THE STRUCTURAL STUDIES ON ASYMMETRIC SELECTIVE POLYMERIZATION OF RACEMIC METHACRYLATES CATALYZED BY GRIGNARD REAGENT- (-) -SPARTEINE DERIVATIVE COMPLEXES
Author(s)	Kageyama, Hiroyuki
Citation	
Issue Date	
oaire:version	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27678
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【2】

氏名・(本籍)	かげ 蔭	は 山	ひる 博	ゆき 之
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6438	号	
学位授与の日付	昭和59年3月24日			
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	メタクリル酸エステルのグリニヤール試薬-(一)-スパル テイン誘導体錯体による不斉選択重合の構造化学的研究 (主査)			
論文審査委員	教授	笠井 暢民	教授	園田 昇
	教授	松田 治和	教授	大平 愛信
	教授	阿河 利男	教授	竹本 喜一
	教授	林 晃一郎	教授	勝部 幸輝

論 文 内 容 の 要 旨

グリニヤール試薬-(一)-スパルテインを開始剤とするメタクリル酸 α -メチルベンジルの重合では、ラセミ体混合物より、一方の対掌体((S)体)のみが選択されて優先的に重合することが、最近見出された。本論文は主としてX線結晶解析の結果に基づき、この反応の不斉選択機構に対して、開始剤とモノマー両方の分子構造をもとに構造化学的なアプローチを行なったもので、3章より構成されている。

第1章では開始剤の分子構造と重合結果に注目し、重合活性あるいは不斉選択性の構造依存性を検討している。その結果、グリニヤール試薬とキラルな配位子である(一)-スパルテイン(またはその誘導体)との相互配置の違いにより、開始剤はスパルテイン骨格の谷間にあるMgまわりの空間の狭い方にアルキル基のあるもの(A型と名づける)とハロゲン原子のあるもの(B型)の2つの型に分類できることを見出した。また重合開始反応の際に必要なMgまわりの空間の狭い、立体反発の大き過ぎる開始剤は重合活性を持たないことを明らかにしている。

第2章ではモノマーであるメタクリル酸エステルの分子構造の一般的特徴を検討している。これらモノマーでは α 、 β -不飽和カルボニル基は平面構造を持っていて、 α 、 β -不飽和カルボニル基とアルコール部分の α 炭素とのC-O結合まわりの立体配座は、 α 炭素上に水素を持つモノマーでは、すべて水素がカルボニル酸素に近い位置に来るものであることを見出している。

第3章では前2章の結果に基づいて不斉選択の機構について検討したものである。反応は常にモノマーがカルボニル酸素でMgに配位した状態が維持される「配位アニオン重合機構」が最も適切と考えられた。すなわち、重合はMgに充分接近したモノマーへの開始剤の攻撃によって始まり、これに続いて形成される活性点では、モノマーの配位のためにMgは5配位(又は6配位)となる必要がある。

第1章で述べたA型の場合はこの配位が可能であるが、B型から生成する活性点ではMgは4配位型しかとれないため高い活性を示さないと考えられる。またモノマーの構造については、カルボニル基に水素が近い配座が配位に有利なこと、及び優先的に重合する対掌体はメタクリル基の両側にある α 炭素上の置換基と活性点との間の立体反発の小さい方のものであることを明らかにしている。

論文審査結果の要旨

本論文は、グリニヤール試薬(−)−スパルテインを開始剤として(R,S)メタクリル酸 α -メチルベンジルを重合させると(S)体のみが優先的に選択されて重合するという不斉選択重合機構に対して、X線結晶解析により得た上記不斉選択重合に関係した一連の重合開始剤及び基質モノマー両方の分子構造をもとに、構造化学的アプローチを行った結果をまとめたものである。

まず重合反応の開始剤の分子構造依存性については、種々のグリニヤール試薬とキラルな配位子(−)−スパルテイン(またはその誘導体)との相互配置に関し次のような事実を見出している。

- 1) スパルテイン骨格の谷間が小さく、Mgまわりに重合開始反応に必要な空間を持たない開始剤は重合活性を持たない。
- 2) スパルテイン骨格の谷間が適当な広さの場合、
 - (A) Mgまわりの空間の狭い方にアルキル基がくるもの
 - (B) Mgまわりの空間の狭い方にハロゲン原子がくるものの両方があり、Aの型の場合重合活性が充分大きい。

つぎに、基質モノマーであるメタクリル酸エステルの不斉選択重合反応性と分子構造依存性については以下のような事実を見出している。

- 1) エステル部分のかさ高いものは、重合しないか重合してもせいぜいオリゴマーを与えるのみである。
- 2) メタクリル基とアルコール部分の α 炭素のC−O結合まわりの立体配座は、 α 炭素上に水素がある場合水素は必ずカルボニル酸素に近い位置にくる。
- 3) 上記 α 炭素上の水素に対する第2、第3の配位子の大小関係とその相互配置の違いが、基質モノマーの対掌体選択性に関連している。

以上のような知見に基づき、不斉選択重合機構につき次のような結論を得ている。すなわち、重合はいわゆる「配位アニオン重合機構」で反応が進み、まずMgに充分接近したモノマーへの開始剤の攻撃によって始まり、続いて形成された活性点にモノマーが配位する。この際Mgは5(又は6)配位になることが必要で、先に見出したA、B2つの型のうちA型のみが高い活性を示す。さらに、モノマー分子の立体構造については、 α 炭素上の水素がカルボニル基に近い配座のものが活性点への配位に有利である。優先的に反応して重合する対掌体は α 、 β -不飽和カルボニル基の両側にくる α 炭素上の置換基と活性点との間の立体反発の小さい方のものである。

以上の不斉選択重合に関して本研究の結果は構造化学的に価値があり、また高分子化学ひいては高分

子工業に資するところ多く、学術的、工学的に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。