



Title	α -アミノ酸NCAの立体特異性重合
Author(s)	山下, 伸典
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30526
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	やま した しん すけ 山 下 伸 典
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 2421 号
学位授与の日付	昭和46年12月15日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	α -アミノ酸NCAの立体特異性重合
論文審査委員	(主査) 教 授 谷 久也 (副査) 教 授 萩原 信衛 教 授 野桜 俊一 教 授 宮沢 辰雄

論 文 内 容 の 要 旨

α -アミノ酸NCAの立体特異性重合を目的とした研究をはじめたのは、1962年のことであった。当時までに知られていた重合開始剤、あるいはそれから得られたポリマーの物性などから考えたときに、効率よく立体特異性重合反応を行なうには、まず新しい型の重合触媒を考案することが、先決条件であった。この事情は現在においても変わらない。

NCAが各種化合物にに対して反応性を持つことは、周知の事実であった。したがって新触媒の探索においてもこの点を考えに入れる必要がある。実験をくり返した結果、金属カルボン酸塩-トリアルキルホスピン系触媒が上記の目的に対して良好な結果を与えることを見出した。

例えば、 $(dl-iBu \cdot COO)_2Ni-nBu_3P$ 系触媒を用いて、DL-グルタミン酸 γ -ベンジルNCAを重合して得たポリマーは約90%の regular helix 含量を示した。また $(d-iBu \cdot COO)_2Ni-nBu_3P$ 系触媒で、DL-グルタミン酸 γ -ベンジルNCAを重合するとL残基含量約90%の高分子量ポリマーを与える。一方側鎖の、一番小さなDL-アラニンNCAからのポリマーについても同様の結果を与える。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

α -アミノ酸NCAの重合反応は高分子量のポリ- α -アミノ酸を合成するために古くから採用されてきた方法であり、多くの研究がなされた。しかし、DL-モノマーから出発してD-ポリマーとL-ポリマーの等量混合物を合成する立体特異性重合、一方のポリマーのみを優先的に合成する不整選択重合に関する研究はほとんどなかった。山下伸典君の研究は新しい重合触媒を発見することによ

りかなり高度の選択性でこれらの重合反応を行うことに成功したものである。

まず、L-グルタミン酸 γ -ベンジルエステルのNCAをモノマーとし、金属カルボン酸塩・トリアルキルホスヒン系触媒が分子量分布の狭い高重合体を生成するなどの、従来既知の触媒と異なる特長を持つことを見出した。詳細な予備実験の結果2-メチル酪酸ニッケル・トリブチルホスヒン系触媒を選び、他方アミノ酸としては側鎖が最短のアラニンと側鎖が非常に長いグルタミン酸 γ -ベンジルエステルの2種を使用し、これらの重合反応を詳細に検討した。また重合反応の追跡にはIRの特性吸収の変化を、ポリマーの立体規則性度の判定としてはIRの特性吸収に旋光分散および表面圧測定を併用した。

上記の触媒はその構成成分のモル比、触媒調製の温度、時間などの諸因子が複雑にからみ合って重合反応の立体選択性に著しい影響を及ぼすことを明らかにした。ラセミ体と光学活性体のモノマー、ラセミ体と光学活性体の触媒の各組合せにつき詳細に研究した結果、これらの諸因子を適切に設定することにより、従来の研究に比してかなり高度の立体特異性重合および立体選択性重合を行うことに成功している。これと同時に主としてIRおよびUVスペクトルに基いて立体特異的に働く触媒の活性種の構造を推定し、重合の化学的機構に関しての説を提出した。

以上の如く山下伸典君の研究は新しい重要な分野に新知見を提供したものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。