

Title	光学活性メタクリル酸 α -メチルベンジルのアニオン重合および共重合
Author(s)	太田, 浩二
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32400
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	太田浩二
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 4520 号
学位授与の日付	昭和 54 年 3 月 22 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	光学活性メタクリル酸 α -メチルベンジルのアニオン重合 および共重合
論文審査委員	(主査) 教授 結城 平明 (副査) 教授 中崎 昌雄 教授 大塚齊之助 教授 野桜 俊一 教授 中村 晃 助教授 畑田 耕一

論 文 内 容 の 要 旨

本研究はポリマー鎖が不齊なコンホメーションをとり、その不齊によって旋光度があらわれるような、新しいタイプの光学活性ポリマーの合成を目的として (S)-メタクリル酸 α -メチルベンジルのブチリチウムによるアニオン重合および他のメタクリル酸エステルとの共重合を行い、これらの重合反応および生成ポリマーについて立体化学的に詳細な検討を加えたものである。

まず、光学活性メタクリル酸 α -メチルベンジルの重合について検討し、生成ポリマーの旋光度が立体規則性により変化することおよび光学対掌体との共重合によってポリマーの立体規則性の低下することを明らかにした。ついでこのモノマーとメタクリル酸メチルあるいは α -フェニルアクリル酸メチルとの共重合を行い、これらのコモノマーが共重合体中でその旋光度に寄与すること、特に α -フェニルアクリル酸メチルとの共重合体では、立体規則性がないにも拘らず、その寄与が極めて大きいことを見出した。これらの重合反応および生成ポリマーについて得られた知見と考察を基にして、次に (S)-メタクリル酸 α -メチルベンジルとメタクリル酸トリチルの共重合を行った。最初に両モノマーの共重合反応性を調べて反応機構について検討を加えると共に生成ポリマーの組成および立体規則性の定量法を確立し、ついでテトラヒドロフラン中で得られた共重合体についてその組成および立体規則性と旋光性の関係を求めた。その結果、メタクリル酸トリチルを多量に含み高重合率で得られた共重合体は、(S)-メタクリル酸 α -メチルベンジル単位の示す負の旋光度とは逆符号の正の旋光度を示すことを見出した。モノマー反応性比を基にした動力学的考察、ポリマーのマイクロ構造およびCDスペクトルから、この正の旋光度は、共重合体中に存在するメタクリル酸トリチルの長いイソタクト連鎖が、これに隣接する (S)-メタクリル酸 α -メチルベンジルの不齊構造に誘導されて形成する左右何れ

か一方に巻いたらせん構造に由来するもので、この共重合体が当初目的とした新しいタイプの光学活性ポリマーであることを結論した。さらに、このメタクリル酸トリチルのイソタクト連鎖の生成する過程を共重合反応によって実験的に証明し、またこの不斉ならせん構造が重合反応の際に生成したものであることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本研究は分子鎖が不斉なコンホメーションをとり、その不斉によって旋光性を生ずるような新しいタイプの光学活性ポリマーを得ることを目的として行われたものである。著者はアニオン開始剤による光学活性なメタクリル酸 α -メチルベンジルの重合およびこれと他のアキラルなメタクリル酸エステルとの共重合について検討を行い、その結果メタクリル酸トリチルとの共重合によって目的の光学活性ポリマーの合成に成功した。このポリマーはその中に含まれるメタクリル酸 α -メチルベンジル単位のもつ旋光度とは逆符号の大きな旋光度を示すが、これはポリマー中にメタクリル酸トリチルのイソタクトな長い連鎖が存在し、この連鎖が隣接するメタクリル酸 α -メチルベンジル単位の不斉構造の影響を受けて、巻き方向が左右いずれか一方のらせん構造をとるために生じたものである。著者は共重合反応の解析、共重合体のミクロ構造の解析、紫外およびCDスペクトルの検討などによってこのことを確かめるとともに、このような共重合体の生成する条件を明らかにした。また上述の重合および共重合反応についても立体化学的な見地から多くの新しい知見を得ている。これらの結果は高分子の合成化学および立体化学に寄与するところ大であると認める。