

Title	メタクリル酸エステルの不斉重合
Author(s)	八島, 栄次
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35677
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)	八 島 榮 次
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 7958 号
学位授与の日付	昭 和 63 年 1 月 26 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	メタクリル酸エステルの不斉重合
論文審査委員	(主査) 教 授 畑 田 耕 一 (副査) 教 授 近 松 啓 明 教 授 村 橋 俊 一 助 教 授 岡 本 佳 男

論 文 内 容 の 要 旨

不斉重合は光学活性な高分子を合成する上で重要であるばかりでなく、重合反応における立体規制を知るための手段にもなり、高分子化学における重要な研究課題の一つである。本論文は、立体規則性ポリマーを与える代表的なモノマーであるメタクリル酸エステルの不斉重合に関して以下の三つのテーマについて行った研究をまとめたものである。

1) ラセミのメタクリル酸エステルの (-) -スバルテイン (Sp) -グリニャール試薬錯体による不斉選択重合、2) 生長鎖のらせん構造にもとづく不斉選択重合、3) かさ高いメタクリル酸エステルのらせん構造を生じる不斉重合ならびに生成ポリマーの光学分割能。

1) では、種々のメタクリル酸エステルの立体構造を X線解析で決定し、それをもとに溶液中でのモノマーのコンフォメーションを IR およびシフト試薬を用いた NMR で詳細に調べた。その結果をもとに Sp-グリニャール試薬錯体によるラセミのメタクリル酸エステルの不斉選択重合機構を解明し、S 体、R 体のどちらが優先的に重合するかという不斉選択性が、モノマーのエステル基のコンフォメーションの違いによって決まることを明らかにした。

2) では、生長鎖のらせん構造にもとづく不斉選択重合を目的として、かさ高くてキラルなモノマーであるメタクリル酸フェニル-2-ピリジル-オ-トリルメチル (PPyTMA) を合成し、種々の開始剤による重合、共重合を行った。その結果、光学活性な (+) -PPyTMA は側鎖のエステル基のキラリティーの影響で光学活性な開始剤を用いなくても一方向に片寄ったらせん構造を有するポリマーを生成することが明らかになった。そこで、あらかじめ光学活性な (+) -PPyTMA を重合させ、らせん構造を有するポリマーを形成させておき、その後ラセミの PPyTMA のブロック重合を行ったところ、

重合初期ではほぼ100%の不斉選択が達成された。らせん構造というキラリティーによって不斉選択重合が可能であることを本研究を通じて初めて明確に示すことができた。

らせん構造を有する光学活性ポリ(メタクリル酸トリフェニルメチル) [ポリ(TrMA)] は光学異性体の分離のためのHPLC用充填剤として実用化されているが、側鎖のトリチル基が溶離液として用いるメタノールによって加溶媒分解を受け易く耐久性に問題があった。そこで3)では、モノマーの側鎖のフェニル基上にハロゲンやメチル基を導入したTrMA誘導体を合成し、加溶媒分解性、ヘリックス形成ならびに生成ポリマーの光学分割能におよぼす置換基効果について調べた。メタ位にフッ素あるいは塩素を一個導入することによって耐久性が向上し、光学分割用の優れた充填剤となりうることが明らかとなった。また、TrMAとの共重合体を充填剤に用いた光学分割能に関する知見をもとに、ポリ(TrMA)による光学異性体の分離機構を推測することができた。

論文の審査結果の要旨

本論文は、種々のメタクリル酸エステルの不斉重合を行い不斉選択の機構を明らかにするとともに生成ポリマーの光学分割能を調べたものである。

まず、メタクリル酸エステルモノマーのコンホメーションをNMRおよび赤外スペクトルを用いて詳細に調べ、重合結果と対比させることにより、不斉重合でS体、R体のどちらが優先して重合するかは、モノマーのエステル基のコンホメーションによって決まることを明らかにした。

次いで、キラルでかさ高いエステル基を持つメタクリル酸フェニル-2-ピリジル-0-トリルメチルを合成し、種々のキラルおよびアキラルな開始剤で重合あるいは他のメタクリル酸エステルと共重合させ、生成ポリマーの旋光性を調べることにより、不斉選択重合における成長鎖のキラリティーすなわち一方向巻きらせん構造の役割を明らかにした。また、種々のかさ高いメタクリル酸エステルから一方向巻きらせん構造を有する単独重合体ならびに共重合体を合成し、ポリマーの光学分割能とエステル基の構造・コンホメーションあるいはモノマー連鎖分布との関連を調べて光学活性ポリマーによる光学分割の機構解明への端緒を開いた。

以上の結果は、不斉重合の研究を通して高分子化学の重要な研究分野の一つである立体規則性重合の機構について興味深い知見を得たのみならず、光学活性ポリマーによる光学分割という実用的に価値の高い分野にも大きく貢献するもので、学位論文として価値あるものと認める。