

Title	Preparation and Stereostructure Analysis of Ditactic Polycrotonates
Author(s)	浅田, 健史
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39800
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	あさ だ たけ し 浅 田 健 史
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 2 5 5 4 号
学位授与年月日	平成 8 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Preparation and Stereostructure Analysis of Ditactic Polycrotonates (ジタクチックなポリクロトン酸エステルの合成ならびに立体構造解析)
論文審査委員	(主査) 教授 畑田 耕一 (副査) 教授 村橋 俊一 教授 谷 一英 教授 蒲池 幹治

論 文 内 容 の 要 旨

クロトン酸エステルなどの α, β -2置換エチレン類の立体特異性重合では、繰り返し単位に2種類の不斉中心を有するポリマー（ジタクチックポリマー）が生成するために、ビニルあるいはビニリデン型モノマーの場合よりも高度な立体規制が要求される。このため、立体規則性の高いジタクチックポリマーの得られた例はほとんど報告されておらず、ジタクチシチーを分析する方法も確立されていない。本論文は、クロトン酸エステルの立体特異性重合に取り組み、各種のジタクチックポリマーの合成法の発見と、高分解能NMRならびにX線結晶解析等によるその証明について述べたものである。

第1章では、クロトン酸トリフェニルメチルの重合について述べた。このモノマーは、フルオレニルリチウムと種々のジアミンとの錯体を開始剤とするトルエン中での重合によって、立体規則性の極めて高いジタクチックポリマーを収率よく生成した。この立体特異性は、かさ高いエステル基の立体効果に由来すると考えられる。重合系から単離した5量体の単結晶X線解析等に基づいて、上記のポリマーはトレオジオイソタクチック体であることが明らかになった。また、光学活性なジアミンの錯体を開始剤に用いると、一方向巻らせん構造に基づく光学活性ポリマーの得られることを見出し、溶液中での旋光度変化の測定から一方向巻らせんの安定性に関する定量的知見を得た。

第2章では、クロトン酸 t -ブチルならびにその幾何異性体であるイソクロトン酸 t -ブチルの立体特異性重合について検討した。クロトン酸 t -ブチルの重合を有機リチウム化合物とトリアルキルアルミニウムとの錯体を開始剤に用いると、条件によって2種類のジタクチックポリマーが得られた。また、同様の開始剤でイソクロトン酸 t -ブチルの重合を行うことにより、イソクロトン酸エステル類としては初めて収率よくポリマーの得られることを見出した。

第3章では、有機マグネシウム化合物による重合で得られたポリクロトン酸 t -ブチルの立体構造を検討した。このポリマーのNMRスペクトル、ならびに、重合系から単離した6～8量体の単結晶X線解析より、この重合は「ジヘテロタクチック体」と命名すべき新規なジタクチックポリマーを生成することがわかった。この重合では、二重結合のトランス開裂とシス開裂が交互に起こり、成長末端へのモノマー付加は常にトレオ配置となることを明らかにした。

第4章では、ポリクロトン酸エステル類のジタクチシチーの分析法を確立するために、ポリクロトン酸メチルの ^{13}C NMRスペクトルに現れる立体特異性シグナルの帰属を行った。ポリクロトン酸メチルのトレオジオイソタクチック体あるいはジヘテロタクチック体を硫酸中90°Cで加熱すると、ポリマー主鎖の α 位がエピ化することを見出し、この際に生じる立体配置の5および7連子の相対量を統計モデルを用いて解析して上記の帰属を行った。この帰属に基

づいて、第2章の研究で得られた2種類のジタクチックポリマーがそれぞれエリトロジイソタクチック体ならびにジシンジオタクチック体であることが証明された。多くのポリクロトン酸エステルは高分子反応によってポリクロトン酸メチルに誘導できるので、この帰属は一般的に有用である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、クロトン酸エステルの立体特異性重合による各種のジタクチックポリマーの合成法を見出し、高分解能NMRならびにX線回折法等を駆使してその構造を詳細に解析した結果について述べたものである。

第1章では、クロトン酸トリフェニルメチルのフルオレニルリチウムと種々のジアミンとの錯体を開始剤とするトルエン中での重合によって、立体規則度の極めて高いトレオジイソタクチックポリマーが収率よく生成することを、重合系から単離した5量体の単結晶X線解析ならびにポリマーおよびオリゴマーのNMR解析から明らかにしている。また、光学活性なジアミンの錯体を開始剤に用いる重合で、一方巻らせん構造に基づく光学活性ポリマーの得られることを見出し、溶液中での旋光度変化から、らせん構造の安定性に関する定量的知見を得ている。

第2章では、クロトン酸 ϵ -ブチルのフルオレニルリチウムとトリアルキルアルミニウムとの錯体を開始剤とする重合で、条件によって2種類のジタクチックポリマーを作り分けることに成功している。また、同様の開始剤を用いることによって、クロトン酸 ϵ -ブチルの幾何異性体であるイソクロトン酸 ϵ -ブチルの重合に初めて成功している。

第3章では、有機マグネシウム化合物によるクロトン酸 ϵ -ブチルの重合で上述のポリマーとは異なる新規の立体規則性ポリマーが生成することを見出し、そのNMRスペクトルならびに6~8量体の単結晶X線解析より、このポリマーがジヘテロタクチック構造を有することを明らかにしている。この重合は、成長末端へのモノマー付加は常にトレオ配置であるのに対し、モノマーの二重結合の開裂はトランス開裂とシス開裂が交互に起こる特異な機構で進む全く新しい立体特異性重合であることを明らかにしている。

第4章では、上述の研究で得られた立体規則度の高いジタクチックポリマーから誘導されたポリクロトン酸メチルのエピ化による ^{13}C NMRスペクトルの立体特異性シグナルの帰属を行っている。ポリクロトン酸メチルを硫酸中90°Cで加熱すると、ポリマー主鎖の α 位がエピ化することを見出し、新たに生じる立体規則性連鎖の解析からスペクトルの帰属を行い、第2章の研究で得られた2種類のジタクチックポリマーがそれぞれエリトロジイソタクチック体ならびにジシンジオタクチック体であることを証明している。

以上、本論文は、ジタクチックポリマーの立体構造の制御を可能にする新しい重合法を開発するとともに、その構造をX線回折法ならびにNMR法により精密に解析する方法論を確立したもので、高分子立体化学の進展に寄与するところ大であり、理学博士の学位論文として価値あるものと認める。