

| | |
|---------|---|
| 氏名 | 廣川能嗣 ひろかわよしつぐ |
| 学位の種類 | 工学博士 |
| 学位記番号 | 工博第627号 |
| 学位授与の日付 | 昭和54年9月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第1項該当 |
| 研究科・専攻 | 工学研究科高分子化学専攻 |
| 学位論文題目 | STEREOCHEMISTRY IN CATIONIC POLYMERIZATION OF β -SUBSTITUTED VINYL COMPOUNDS (β -置換ビニル化合物のカチオン重合の立体化学的研究) |

論文調査委員 (主査) 教授 東村敏延 教授 今西幸男 教授 伊勢典夫

論文内容の要旨

本論文は、重合反応において生成ポリマーの立体構造を規制する過程を明らかにするため、 β -置換ビニル化合物のカチオン重合を検討した結果をまとめたものであって、緒論および3編8章からなっている。第1編は、種々の条件で重合した β -置換ビニルエーテルの α および β 炭素の立体構造を主として $^{13}\text{Cnmr}$ スペクトルで解析できることを示し、ポリマーの立体構造を規制する因子について検討したものである。第1章では、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を触媒として得た一連のポリプロペニルエーテル $[(-\text{CHCH}_2-\text{CHOR}-)_n]$ の立体構造を、 ^1H および $^{13}\text{Cnmr}$ スペクトルにより測定し、 $^{13}\text{Cnmr}$ スペクトルにより主鎖の α および β 炭素の立体構造を定量できることを見出した。そして、トランスモノマーからは threo-meso 構造からなる立体規則性ポリマーが、シスモノマーからは threo-meso と racemic 構造からなる無定形ポリマーが生成することを明らかにした。

第2章では、不溶性カチオン触媒である $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ 錯体を用いると、可溶性触媒では得ることのできなかった erythro-meso 構造からなる立体規則性ポリマーがプロペニルエーテルのシス体より得られることを見出した。また、ビニルエーテルの β 置換基にかさ高いエチル基または極性の大きい塩素原子を導入すると、可溶性触媒 ($\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) によりシスモノマーから threo- および erythro-meso および racemic の3種の立体構造からなる無定形ポリマーが生成することを明らかにした。

第3章では、枝分れをしたかさ高いアルコキシ基をもつプロペニルエーテルの重合を検討した。 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を触媒として重合すると、トランスモノマーからは threo-meso と racemic 構造からなる不規則な立体構造をもつポリマーが生成するのに対し、シスモノマーからは主として erythro-meso 構造からなるポリマーが生成することを明らかにした。

第4章では、プロペニルエーテルとブテニルエーテルをトルエン中、 -78°C で種々の可溶性触媒を用いて重合し、触媒から生じた対イオンが生成ポリマーの立体構造に殆んど影響しないことを見出した。この結果、 β -置換ビニルエーテルの重合では、ポリマーの立体構造は主として置換基間の立体障害により決

定されると結論した。

第2編では、モデル反応とスチレン誘導体の重合から、生長反応の経路をより明確にすることが試みられた。第5章では、アルケニルエーテルの重合のモデル反応として、アルケニルエーテルへのアセタール付加の立体化学が検討された。トランスモノマーへはアセタールは一定方向からのみ付加するのに対し、シスモノマーへはランダムに付加することが見出された。この結果に基づいて、シスモノマーから可溶性触媒で二つの立体構造をもつポリマーが生成するのは、モノマーの付加方向はランダムであるが、二重結合は一定の方向に開くことが原因であると推定した。

第6章では、 β -置換スチレンとしてアネトール (β -メチル-p-メトキシスチレン) の可溶性触媒による重合を、 β -置換ビニルエーテルの重合と比較した。 $^{13}\text{Cnmr}$ スペクトルによりこれらポリマーの立体構造を解析することに成功し、トランスモノマーから立体規則性ポリマーが、シスモノマーからはランダムな構造のポリマーが生成することを明らかにした。モデル反応と比較することにより、ビニルエーテルとスチレンの β -置換体の重合の立体経路は類似していることが示された。

第3編は、不斉炭素を側鎖にもつプロペニルエーテルの不斉選択重合を試みた結果である。第7章では、racemic な 1-メチルプロピルプロペニルエーテルを不斉な触媒である (-)-メントキシアルミニウムジクロリドにより重合すると、シスモノマーではR体よりS体の方が容易に重合することを見出した。ただし、トランスモノマーおよび β 位に置換基のない対応するビニルエーテルでは、不斉選択重合は認められなかった。

第8章では、立体規則性の程度の異なる光学活性なプロペニルエーテルのポリマー溶液の旋光度を測定した。ポリマーの立体規則性が向上すると溶液の旋光度が大きくなることから、ポリマーの溶液中のコンホメーションが議論された。

論文審査の結果の要旨

一般にビニルポリマーの性質は、その化学構造と立体構造に依存するので、この両者を規制することは学術的のみならず工業的にも重要である。本研究は、重合反応において生成ポリマーの立体構造を規制する因子を明らかにし、異なる立体構造を有するポリマーを得るため、 β -置換ビニル化合物のカチオン重合の挙動を立体化学的に解明しようとしたものであって、得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1. β -置換ビニルエーテルのポリマー主鎖の α および β 炭素の立体構造は、 $^{13}\text{Cnmr}$ スペクトルにより定量的に測定できることを明らかにした。

2. プロペニルエーテル ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOR}$) の可溶性カチオン触媒 ($\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ など) による重合では、生成ポリマーの立体構造は主としてモノマーの幾何構造に依存することを明らかにした。即ち、トランスモノマーは threo-meso 構造からなる立体規則性ポリマーを、シスモノマーは threo-meso と racemic 構造からなる立体的に不規則なポリマーを生成することを示した。

3. 枝分れをしたかさ高いアルコキシ基をもつプロペニルエーテルでは、シスモノマーから主に erythro-meso 構造のポリマーが生成することを示し、アルコキシ基のかさ高さがモノマー付加の方向に影響

することを明らかにした。

4. β -置換ビニルエーテルの可溶性触媒による重合では、ポリマーの立体構造は溶媒および触媒の種類に大きく依存しないことから、 β -置換ビニル化合物の重合ではポリマーの立体構造は主として置換基間の立体障害により決定されることを明らかにした。しかし、不溶性カチオン触媒である $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$ 錯体を用いると、可溶性触媒では得ることのできない erythro-meso 構造からなる高度に立体規則性ポリマーをシスモノマーから生成できることを見出した。

5. β -置換ビニルエーテルのカチオン重合のモデル反応としてのアセタール付加と重合反応を比較し、トランスモノマーの重合では生長鎖は一定方向から付加するのに対し、シスモノマーではランダムに付加すること、両モノマーともに二重結合は一定方向にのみ開鎖することを結論した。

6. β -置換スチレンも β -置換ビニルエーテルと類似の挙動を示すことから、前者で明らかにされた反応経路は、一般の α , β -二置換オレフィンの重合に適用できるものと推定した。

7. 不斉なアルミニウムアルコラートを触媒とする 1-メチルプロピルプロペニルエーテルの重合で、カチオン触媒により不斉選択重合が可能であることを初めて明らかにした。

以上要するに本論文は、カチオン重合において生成ポリマーの立体構造を規制する因子を明らかにし、ビニル化合物の重合反応の立体化学に有益な知見を与えている。従って、学術上はもとより工業上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。