

氏 名	元 井 正 敏 もと い まさ とし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第1111号
学位授与の日付	昭 和 53 年 11 月 24 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	七員双環エーテル類のカチオン開環重合に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 三 枝 武 夫 教 授 東 村 敏 延 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は 1, 4-エポキシシクロヘキサン構造をもつ双環エーテル（以下 7 員双環エーテルとよぶ）のモノおよびジアルキル置換体のカチオン開環重合について、生長反応の立体化学およびモノマーの構造と反応性との関係をしらべたもので、10章からなっている。

第 1 章では 7 員双環エーテル類のカチオン開環重合の生長反応の立体化学を解明している。すなわち、2-位のエキソまたはエンドにメチル基をもつモノマーを重合させ、生成するポリマーの構造を H-NMR スペクトルでしらべ、その結果、生長種である双環オキソニウムの 2 つの橋頭炭素原子のうち、メチル基よりも遠い方（4 位の炭素）のみがモノマーの求核攻撃を受けることがわかった。この時、求核攻撃を受けた炭素の立体配置は反転する。

第 2 章は 7 員双環エーテルで 2 位の炭素のエキソ位にメチル基をもつモノマーを $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -エピクロルヒドリン系で重合させたときの速度論解析の結果をのべている。Phenoxy End-Capping 法で生長オキソニウム種の濃度を測定し、それにもとづいて速度定数ならびに活性化パラメーターを決定した。

第 3 章は 2 位炭素のエンド位にメチル基をもつモノマーの重合の速度論解析の結果を述べている。エンド-2-メチル体はエキソ-2-メチル体よりも生長反応速度定数が大きいこと、そしてこの反応性のちがいはエンタルピー因子にもとづくことをあきらかにした。

第 4 章では 2-位に 3 級ブチル基をもつ 7 員双環エーテルのエンド体、エキソ体をはじめて合成し、NMR スペクトル解析で同定した。両モノマーのカチオン開環重合の生長反応の立体化学が 2-メチル置換体のそれと同様であることをあきらかにし、さらに、3 級ブチルモノマーの重合では、停止反応がひんばんにおこることを見出した。生成するポリマーの末端に 2 重結合が多く存在することから、停止反応に対し、双環状オキソニウムで β -位につく水素がプロトンとして放出される機構を提案している。

第 5 章では、前章で合成した 3 級ブチル置換のエンド体、エキソ体の重合反応性を速度論解析から定量的にもとめ、反応性について、これら両異性体間ならびに相当するメチル置換体と比較した。エンド体の方が両異性体よりも生長反応の速度定数が大きいこと、および、両モノマーはそれぞれ相当する 2-メチ

ル置換体よりもやゝ大きい反応性をもつ。また、3級ブチル置換体でエンド体の反応速度定数がエキソ体のそれよりも大きいのはエントロピー因子によることをあきらかにした。

第6章では2位にイソプロピル基をもつエンド体とエキソ体の合成と重合をしらべている。かさ高さの点で、メチル基と3級ブチル基との中間に位置するイソプロピル基が反応性に及ぼす影響をしらべるためである。3種のアルキル置換体でエキソ体、エンド体のそれぞれのシリーズでイソプロピル置換体の反応性をもっとも小さい結果となった。この異常性をイソプロピル置換体では双環オキソニウムが安定化されているためと説明している。イソプロピル置換体の重合のもう一つの特徴は生長活性種の濃度がメチル置換体や3級ブチル置換体の重合にくらべて重合中高く保たれていることで、この現象は上記の説明を支持している。

第7章では2,3-ジメチル置換体および2,5-ジメチル置換体のそれぞれについて、エキソ-エキソ体、エキソ-エンド体ならびにエンド-エンド体の3種の異性体の合成、分離、同定、および重合を行なっている。各モノマーについて重合開始剤の影響ならびに生成ポリマーの立体構造をしらべている。生長の立体化学はモノアルキル置換体で見出されたものと原理的に同様であった。たとえば、2,3-エキソ、エンド体ではエキソメチル基により近い橋頭炭素の側で開環がおこる。

第8章ではエンド、エキソ-2,3-ジメチル置換体ならびにエンド、エンド-2,5-ジメチル置換体の重合の速度論解析を行ない、構造と反応性との関係を論じている。後者は2つのメチル基の立体反撥のため高い環歪をもつモノマーであるが、反応性はモノアルキル置換体にくらべて小さい。生長反応の際の立体障害によるものと説明されている。

第9章では数種の7員双環エーテルモノマーをオキセタンとカチオン共重合させ、各共重合においてモノマー反応性比を算出し、その値から、双環エーテルモノマーの求核性と双環オキソニウムの開環反応性をわけて比較検討している。

第10章は本研究の総括である。

論文審査の結果の要旨

本論文の研究は1,4-エポキシシクロヘキサン（以下7員双環エーテルとよぶ）のC-2、C-3、C-5のエキソ位やエンド位にアルキル基が1個または2個ついたモノマーを十数種合成し、それらをカチオン開環重合させ、生長過程を立体化学的ならびに速度論的立場からしらべたものである。得られたおもな成果は次のようである。

(1) 7員双環エーテルのカチオン重合の生長は、双環状オキソニウムとモノマーとの2分子反応機構(S_N2 機構)で進むことをあきらかにした。

(2) 上記の生長反応で、双環オキソニウムの2つの橋頭炭素原子のうち、置換基による立体障害の少ない方がモノマーの求核攻撃をうけることを示した。すなわち、2-アルキル体ではC-4炭素側で開環する。また、2,3-および2,5-ジメチル体のうち、エキソ-エンド体では、双環オキソニウムのエキソメチルに近い方の橋頭炭素がモノマーの求核攻撃をうける。この知見は、環状エーテルの重合機構解明に対して重要なものとして高く評価されている。

(3) 多くのモノおよびジアルキル置換 7 員双環エーテルの重合生長反応速度定数を測定し、反応性を定量化した。

(4) 前項の速度定数や活性化パラメーターの値から、生長反応速度定数が次の三つの因子に支配されることを示した。即ち、(i)環の歪、(ii)橋頭炭素周辺の立体障害、および(iii)モノマーの求核性である。これによって、モノマーの反応性が一層適確に理解されるようになった。たとえば、2,3- および 2,5-ジメチル置換体のエンドーエンド異性体はモノアルキル置換体よりも環の歪が大きいにも拘らず、生長速度は小さい。それは双環オキソニウム種の橋頭炭素周辺の立体障害が大きいためと説明される。また、モノアルキル置換体では、アルキル基がかさ高くなれば環の歪が増大するが、一方生長反応の立体障害も大きくなる。したがって、アルキル基がかさ高くなっても反応速度が単調に増大するものではない。

(5) 2 位に 3 級ブチル基をもつモノマーの重合では、ポリマー分子の末端に二重結合を形成する停止反応がおこり易いことを見出した。そのために生長種濃度が低く、生長反応速度定数が大きいにも拘らずポリマーへの転化速度は小さくなる。

以上要するに本論文の研究は、アルキル置換 7 員双環エーテルのカチオン重合の機構をあきらかにし、反応性を定量化し、かつ、構造との関連を系統的にしらべたものであって、こゝに得られた知見は学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。