

氏 名	熊 田 克 侑
	くま だ よし ゆき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 698 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 5 月 23 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	Polymerization-Mechanism and Stereochemistry of Alkylene Oxide

(アルキレンオキシドの重合機構と立体化学)

論文調査委員	(主 査)
	教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫 教 授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はアルキレンオキシドの不整選択重合と得られた光学活性ポリマーの旋光度の問題を取扱ったもので3編より成っている。不整重合は立体規則性重合の一種であって、これを研究することは立体規則性重合の機構を調べる上で重要なものである。即ち、その機構には大きく分けて触媒不整によるものとポリマー末端不整からくるものがある。

第1編はプロピレンオキシドの不整重合に関するものである。第1章はこれを調べるために d, ℓ -プロピレンオキシドとエチレンオキシドの不整共重合を調べている。もし末端不整によるものならばエチレンオキシドの挿入によって不整選択が中断されるので、得られたコポリマーは光学不活性となるはずである。トリエチルアルミニウム— ℓ -ピロリドン炭酸エステルまたはジエチル亜鉛—d ボルネオール系を触媒として共重合したところ、得られたコポリマーは旋光度は低下するが尚かなりの旋光度を示した。これによりこの不整重合が末端支配ではなく触媒支配であることが明らかとなった。尚この不整重合では未反応モノマーも旋光度を示すようになり、その旋光度は反応率の対数関数と平行し、理論と一致することも明らかにした。

第2章はトリエチルアルミニウム— ℓ -ピロリドン炭酸エステル系触媒の詳細な研究であって、その触媒系の不整選択性が熟成によって正負逆転する興味ある事実を述べている。即ち—75°C でつくった触媒は(+)モノマー選択性であるが、100°C 近くで熟成した触媒は(−)モノマー選択性である。赤外スペクトルによる触媒系の研究の結果、低温調製のものは未反応のピロリドン炭酸エステルを含み、この成分による不整重合が支配的に起っていることを明らかにした。

第3章はトリエチルアルミニウム— ℓ - α -アミノ酸エステル系を触媒とした d, ℓ -プロピレンオキシドの不整重合の研究である。この触媒は赤外分析の結果アミノ酸亜鉛エチルの会合体であり、アミノ基も亜鉛に配位していることが判った。フェニルアラニン、ロイシン、イソロイシン、バリン、アラニンなどでその不整効率を調べたところ、上記の順に大きい事が判明した。この順序はアミノ酸の置換基の幾何

学的大きさと一致しており、タフトの置換基定数とはずれている。この事からこの種の不整触媒では触媒の幾何学的構造が効率を支配しているという興味ある結果を導いている。

第4章はスチレンオキシドの不重合でジエチル亜鉛—メントール系触媒で成功した。さらに興味あることは不整選択はモノマーの一分子反応の式に定量的に合致するのに、ポリマーの生成速度はモノマーの2次の式に従う事実を見出した。すなわち、2分子のモノマーが触媒に配位し、その一つが触媒を活性化し、他のモノマーが重合にあずかると考えている。

第2編ではプロピレンオキシドの重合の速度論的研究をまとめている。触媒〔C〕及びモノマー〔M〕の反応の次数を求めるために単独変化法および、連続変化法で調べた結果、前者では〔M〕〔C〕^{1.7~2}、後者では〔M〕²〔C〕となることを認めた。この解釈として、触媒に2分子のモノマーが配位し、さらにそれが会合した形を考えて説明した(第5章)。

第3編は光学活性ポリプロピレンオキシドの旋光度に関する研究である。このポリマーはベンゼンとクロロホルム溶液とでその旋光度が正負逆転することによって有名であり、一時その原因がポリマーの回転異性によるものではないかといわれたものである。しかしそのオリゴマーでも、また、モノマーのプロピレンオキシドでも同様の溶剤による旋光度の反転が見られることより回転異性やヘリックス形成によるものでないことは別の研究で明かにされている。著者はこれを旋光分散の理論より取組もうと試みており、極性溶剤の配位によるキヤビティ場の理論による分散の式を検討し、旋光分散曲線の形がポリマーの回転異性と直接、必ずしも一義的に関係しないことを第6章と第7章で指摘している。

最後に第8章でいわゆるオクタント則を検討するため、トランス—2—クロロ—5—メチルシクロヘキサノンのNMRを調べている。その結果、分子の回転異性を基としたオクタント則は必ずしも一般的ではないことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

d, ℓ —アルキレンオキシドより不整触媒を用いて不整選択重合を行うことは立体規則性重合の機構を調べる上で重要で、日本ではじめて研究されたものである。著者もこの機構を共重合と触媒の構造との2つの面から詳細な研究を行っている。

即ちエチレンオキシドとd, ℓ —プロピレンオキシドの不整選択共重合を研究し、エチレンオキシドが挿入されても尚不整選択重合が起ることを明らかにした。このことは不重合がポリマーの末端不整が順次伝達されてゆく機構ではなくて、触媒自身の不整が各重合段階に反映してゆくいわゆる触媒支配型によることを決定的に明らかにしたものである。

また、触媒の構造がモノマーの不整選択にどのように効いてくるかを明らかにするために種々の置換基をもつ α —アミノ酸エステルとジエチル亜鉛とからつくった触媒によるd, ℓ —プロピレンオキシドの不重合の不整効率をしらべた。その結果、アミノ酸の置換基の大きさと不整効率とが平行的であることを見出した。重合触媒の不整効率を定量的に明らかにした研究としては最初のものである。

プロピレンオキシドの重合における触媒およびモノマーの反応次数を連続変化法で調べ、触媒にモノマー2分子が配位して活性状態となること、その1つのモノマーは活性化に効き、他の1つのモノマーが重

合に参加することを結論した。この事実は、不整重合では1分子のモノマーが不整効率に関係している事実と合致する。

最後に不整プロピレンオキシドポリマーの旋光度が溶媒により反転する事実をとり上げ、これがヘリックス形成や回転異性によるものでないことを旋光分散の理論よりも指摘した。即ち、旋光分散は回転異性が起らなくとも溶剤により変化し得ることを理論的にも妥当としている。また、トランス-2-クロロ-5-メチルシクロヘキサノンの NMR を詳細に調べ、オクタント則で考えている回転異性構造は適切でなく、従ってオクタント則は必ずしも正しくないことを指摘した。

これを要するにこの論文は d, l-アルキレンオキシドの不整選択重合の機構を確立し、また触媒の不整効率と構造との定量的な関係を一部明らかにし、また、不整ポリマーの旋光度と回転異性との非一義性を指摘した論文で、学術上、工業上貢献するところがすくなくないと思われる。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。