

氏 名	央 戸 昌 彦 しし ど まさ ひこ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 325 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 3 月 23 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	STUDIES ON INTRAMOLECULAR REACTIONS PROCEEDING ON A POLYMER CHAIN (高分子鎖上における分子内反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 東 村 敏 延 教 授 伊 勢 典 夫 教 授 中 島 章 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は高分子鎖上で進行する分子内反応を理論的および実験的に研究し、高分子鎖の物理性質と反応速度との関係を明らかにしたものであって、緒論および3編9章からなっている。

緒論では、この研究の背景をまとめてある。高分子を触媒とする反応は、酵素反応のモデルとして注目されている。本研究では高分子触媒による反応の基礎として、高分子鎖上における反応の高い効率と高分子鎖の性質との関連を明らかにしようとした経緯が記されている。

第1編は高分子鎖上で進む分子内反応の一般的な速度式を導き、速度定数について統計的な考察を加えたものである。第1章では、1本の高分子鎖上に基質と触媒点がランダムに化学的に結合している系について、反応速度を表わす一般式を高分子鎖の統計的取扱いに用いられた行列演算法により初めて導いた。この速度式は、高分子鎖上にランダムに分布した p -ニトロフェニルエステル基、(基質)とピリジル基(触媒点)の間の分子内加水分解反応の実験結果とよく一致することが示された。

第2章では、第1章で得た高分子鎖上での反応の速度式を高分子触媒による反応に拡張した。すなわち、前章では基質も触媒点も高分子鎖上に化学的に結合している系を取扱ったが、ここでは基質が高分子鎖上の吸着点と吸着平衡にあり、吸着された基質は触媒点と反応すると吸着点から脱離して吸着点が再生される系について速度式を導いた。このような系に対する速度式は今まで求められていなかった。これより、高分子触媒による反応速度は低分子触媒のそれより大きく、特に試薬濃度の小さい場合にこの効果が著しいことを明らかにした。

第3章では、高分子反応を理解する上で重要な、 i 個の結合単位によって隔たった官能基間の反応速度定数 k_i の内容を統計論的に考察した。 k_i は官能基がある一定の距離より近くに存在する確率に比例するとして、この確率をポリメチレン鎖の各回転異性体について計算した。この確率から求めた分子内反応と分子間反応の速度定数の比の値と、 ω -オキシ酸のエステル化で実験的に求められている値とを比較した。原子間の反撥によって、炭素-炭素間の距離が 2.77 Å 以下になることができないとすると、計算結果

と実験結果とが極めてよく一致することが明らかとなった。これより分子内反応の速度は、高分子鎖コンホメーションの性質によって支配されていることが指摘された。

第2編では、ポリアミノ酸誘導体の高分子鎖上での反応に、第1編のような速度論的取扱いを適用して分子内反応速度定数を求め、ポリマー鎖の性質との関連を実験的に検討した。第4章から第6章までは、アルキル基の異なるポリ(N-アルキルグリシン) ジエチルアミド(I)を触媒として、DL- β -フェニアラニンN-カルボン酸無水物(NCA)の重合を行なっている。(I)は分子の末端に触媒点を有し、その触媒点が(I)の分子鎖上に水素結合で吸着しているNCA分子を攻撃することによって、NCAを重合させる。

第4章では、まずエチル基を側鎖とするポリ(N-エチルグリシン) ジエチルアミド(EtDA)により、第5章では、n-プロピル基を側鎖とするポリ(N-n-プロピルグリシン) ジエチルアミド(nPDA)によりNCAの重合を行なった。これらの化合物による重合は、対応する低分子化合物による重合より反応速度は大であって、分子内反応速度定数 k_i は EtDA では i が8~9, nPDA では i が約10において極大となることが明らかとなった。一方、(I)のアルキル基がメチル基であるポリ(サルコシン)では、 k_i が極大となる i は7であった。側鎖のアルキル基が長くなると高分子鎖の柔軟性がやや減少するために、 k_i の極大を示す i が大きくなることが指摘された。しかし(I)が低分子触媒に比して大きい反応性を示すことから、(I)が側鎖にアルキル基をもつにもかかわらず、かなり大きい柔軟性をもつものと推定している

第6章では、(I)のアルキル基の代りにさらにかさ高いベンジル基をもつポリ(N-ベンジルグリシン) ジエチルアミド、またN原子にも主鎖の炭素原子にもメチル基をもつ(N-メチル-DL-アラニン) ジエチルアミド(II)を触媒としてNCAを重合した。これらの高分子鎖上にはNCAが吸着されるにもかかわらず、反応速度の増加は認められなかった。これは置換基がかさ高くなって高分子鎖の柔軟性が減少し、末端の触媒点が吸着しているNCAを攻撃できなくなるためであると考えられる。

第7章では、ポリ(サルコシン)の鎖中に γ -p-ニトロフェニル-L-グルタメート基、末端にピリジル基が化学的に結合した高分子を合成し、ピリジル基によるグルタメート基の加水分解速度を測定した。末端の触媒点から i 単位隔たったグルタメート基の加水分解速度定数 k_i が求められた。このように基質が高分子鎖に化学的に結合している場合は、基質が単に吸着している場合(第4章および第5章)に比して、 k_i の i 依存性がずっと大きいことが明らかにされた。

第3編第8章および第9章では、第2編で明らかにされた分子内反応速度を支配する高分子鎖の柔軟性を知るため、(I)とそのモデル化合物のコンホメーションがNMRスペクトルにより検討されている。異なる温度でこれら化合物のスペクトルを測定し、主鎖のアミド基のまわりの内部回転の自由エネルギーが約19kcal/molと対応する低分子化合物と大差がなく、これら高分子鎖は比較的大きな柔軟性をもつことが明らかにされた。これに対して(II)は溶液中でも一定のコンホメーションをとり、柔軟性に欠けていることが見出された。第2編で得られた高分子鎖の柔軟性が分子内反応速度を支配するという推定の妥当なことが、これらの実験結果に基づいて指摘された。

論文審査の結果の要旨

酵素反応のモデルとして、種々の官能性高分子を触媒とする反応が注目されている。本研究は、高分子触媒による反応の最も基礎となる高分子鎖上で進行する分子内反応の速度と高分子鎖の性質との関係を明らかにしたもので、得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1) 一本の高分子鎖上に基質と触媒点がランダムに結合する系で、分子内反応速度を表わす一般式を、高分子鎖の統計的取扱いに用いられている行列演算法により導いた。さらにこの取扱いは、高分子触媒による反応のように基質が高分子鎖に吸着し触媒点と反応する系にも拡張され、このような系での反応速度を表わす一般式がはじめて求められた。

2) i 個の結合単位によって隔たった同一鎖上に結合された官能基間の反応速度定数 k_i の意義を統計論的に考察した。官能基がある一定の距離以内に近づく確率に k_i が比例するとして k_i を計算すると、計算結果と実験結果が極めてよく一致することが示された。これより分子内反応の速度が、高分子鎖のコンホメーションに支配されていることを指摘した。

3) アルキル基の異なる種々のポリ(N-アルキルグリシン) ジエチルアミド (I) を高分子触媒として、DL-β-フェニルアラニンN-カルボン酸無水物 (NCA) を重合し、上記のような速度論的取扱いで分子内反応速度定数が求められた。アルキル基がエチル、n-プロピルのような直鎖の場合、(I) による NCA の重合は対応する低分子化合物による重合より反応速度は大であった。一方、(I) のアルキル基の代りにかさ高いベンジル基を導入した高分子鎖、およびN原子と主鎖の炭素原子とにメチル基を導入したポリ(N-メチル-DL-アラニン) ジメチルアミド (II) を触媒とする場合、高分子触媒として反応速度の上昇は全く認められなかった。これは置換基がかさ高くなって高分子鎖の柔軟性が減少すると、鎖の末端の触媒点(アミノ基)が高分子鎖に吸着された NCA を攻撃できなくなるためであると指摘した。

4) 化合物 (I) の柔軟性を検討するため、(I) およびそのモデル化合物の NMR スペクトルを測定した。(I) では主鎖のアミド基のまわりの内部回転の自由エネルギーが約 19kcal/mol であって、重合反応から推定されるように比較的大きい柔軟性をもつことが明らかにされた。また、(II) では (I) のような柔軟性が認められなかった。これらの結果は高分子鎖の物理的性質と反応性の関係を実験的に明らかにした点である。

5) 基質が高分子鎖に結合している場合には、 k_i の i 依存性は、基質が吸着している場合よりずっと大きいことを明らかにした。

以上を要するに、本論文は高分子鎖上で進行する分子内反応の特質を、理論的および実験的に検討し、高分子触媒による反応の基礎を解明する上に大きな貢献をしている。したが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。