

氏 名	小 夫 家 芳 明 こ ぶ け よし あき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 208 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 5 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 合 成 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Stereoselective Reactions of Acrylic Compounds (アクリル化合物の立体選択性反応に関する研究)

論文調査委員 (主 査)
教 授 古 川 淳 二 教 授 岡 村 誠 三 教 授 三 枝 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はアクリル化合物の立体選択性反応として、アクリル系モノマーのアニオン重合とディールス・アルダー反応を取り上げており、2編に分れている。

第1編は α 、 β 不飽和化合物の立体選択的重合に関するものである。これらのモノマーとしてクロトン酸ニトリル、クロトン酸第二ブチル、桂皮酸ニトリル、クロトン酸アミドをとり上げ、そのビニル重合性や水素移動重合性がシスモノマーとトランスモノマーでいかに変るかを触媒、溶剤との関係で調べている。また桂皮酸ニトリルの核置換基の作用を調べている。

第1章はクロトン酸ニトリルとクロトン酸第二ブチルのアニオン重合に関するものである。種々の触媒、種々の溶剤との組合せで重合させた場合、トランスモノマーが一般にシスモノマーより重合性が大きいことと、触媒条件につき立体規則性ポリマーを与えるような水素化アルミニウムリチウムやカルシウム亜鉛テトラエチルはトランスモノマーをとくに重合しやすくすることを見出した。これに反して立体特異性のないアルカリ金属ナフタリンではシスとトランスの反応性の差がない。

第2章は桂皮酸ニトリルのアニオン重合を取扱っている。このときシスモノマーとトランスモノマーは互に異性化が重合中に起ること、トランスモノマーの方が重合性が大きいこと、ポリマーの構造はモノマーのシスとトランスとで異なることを見出し、四中心遷移状態でその理由を説明した。

第3章はクロトン酸アミドの水素移動重合を取扱ったもので、ナトリウム又はリチウム第三ブトキシドを触媒とするとモノマーの異性化も起り、ポリマーも構造的に同一のものが得られることを見出した。反応速度もモノマーのシス、トランスの割合に関係なく一次反応となり、モノマーの反応性が両者等しいことを示した。

第4章は桂皮酸ニトリルのアニオン重合性に対する核置換基の影響を調べたもので、ハメット式に従い ρ は+0.7となることより配位よりもアニオン攻撃が支配的ではあるが、 ρ が小さい事実より両方が働いているとした。

第2編はディールス・アルダー反応を取扱ったものである。すなわち、環状ジエンや1-置換ジエンとアクリル化合物との反応を調べ、いわゆるエンド則が成立するか否かを調べた。

第1章はシクロペンタジエンと β -メチル α , β 不飽和化合物との付加反応を調べ、エンド対エキソの比を調べた。その結果、エンド選択性はシス- β -メチル $>H>$ トランス- β -メチル $>\alpha$ -メチルの順となり、メチル基はむしろエンド選択性に有利であることを認めた。さらにメチル基が他の極性不飽和基よりもエネルギー的作用が大きいことをのべている。

第2章は1, 3-ペンタジエンについてのディールス・アルダー反応を調べている。このときもエンド配向となるのはメタクリル化合物のときであって、エンド選択性もシクロペンタジエンのときより小さいことが判った。この結果、ジエンとジエノフィルとの単なる分子間力だけでなく立体障害も関係していることと、その両者ともつぎの順になることを見出した。

メチル $>$ カルボキシル, カルボメトキシル, アセチル $>$ シアノ $>$ 水素

論文審査の結果の要旨

立体規則性重合は重合化学の中でも重要なものの一つであり、多くの研究があるが、著者は α , β 置換モノマーのアニオン重合とジエンとのディールス・アルダー反応という特殊の付加反応の方から立体規則性の原因を追求しようという新しい試みを行なった。

まず、アクリル化合物のアニオン重合として、クロトン酸ニトリルとクロトン酸第二ブチルの場合は水素化アルミニウムリチウムやカルシウム亜鉛テトラエチルのような立体規則性触媒を用いるとトランスモノマーの方がシスモノマーより重合しやすくなるのに対して、アルカル金属ナフタレンのような立体規則性のない重合触媒系では両モノマーの反応性が等しい結果を得た。

クロトン酸アミドの第三ブトキシドによる重合ではシス-トランスの異性化が盛んに起ること、ポリマーの構造は両モノマーから差を生じないこと、反応がモノマー組成に関係なく一次式で進むことより、両モノマーの重合反応性は等しいとのべている。

桂皮酸ニトリルのアニオン重合で核置換基の影響をしらべ、ハメット則が成立し、 ρ 値が+0.7となることよりアニオン付加型であるが、 ρ 値が小さいことよりモノマー配位の影響も大きいことをのべている。

ディールス・アルダー反応についてはジエンとしてシクロペンタジエンを用いたときと1,3-ペンタジエンを用いたときを比較した。これに対してジエノフィルとしてメチル置換のアクリル化合物をしらべ、いずれもエンド選択性はシス- β -メチル $>H>$ トランス- β -メチル $>\alpha$ -メチルとなり、メチルとカルボニル、ニトリルなどと比較するとメチル基がかなりジエンと近づきやすいことを認めた。

さらに非環状の1,3-ペンタジエンについて調べ、メタクリル化合物では同様の傾向を示すが、エンド選択性はむしろ差が小さく、置換基のジエンに対する分子間力と環状ジエンのメチレンや1,3-ペンタジエンとの立体障害との両方が働き、そのバランスによりきまるとのべている。このようにして有名アルダーのエンド則も置換基によっては成立しないことを始めて示した。

このように立体規則性重合やディールス・アルダー反応に対して根本的な新しい知見を加えたもので重

合化学の分野に対する寄与は学術的にも工業的にもすくなくない。

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られる。