

Selective Oligomerization of α -Substituted Acrylates with Organoaluminum and Magnesium Compounds

(有機アルミニウムおよびマグネシウム化合物による
 α -置換アクリレート類の選択的オリゴメリゼーション)

学位論文内容の要旨

有機アルミニウム化合物は、高分子化学の分野では重合触媒の一成分として重要であるほか、有機化学の分野でもアルキル化剤、還元剤など合成試薬として広く利用されている。一方、オリゴメリゼーションは、界面活性剤、粘着剤、潤滑剤などの原料合成に用いられるほか、重合反応の機構や立体化学の解明にも活用されている。重合反応において有機アルミニウム化合物は少量の添加では触媒成分として作用するが、多量の添加ではモノマーに対する錯化剤として作用し、モノマーは重合性を変え、新たに錯化モノマーとして挙動する。有機マグネシウム化合物、特にグリニャール試薬は合成が容易であり、種類が多く、有機アルミニウム化合物をグリニャール試薬で置き換えが可能な場合には、重合への適応性が広がる。

本論文では、ビニルモノマーとしてメタクリル酸メチルを用い、このモノマーの重合に対する有機アルミニウム化合物の添加効果を調べ、特異な連鎖移動反応に基づくオリゴメリゼーションが誘起されることを見い出した。そこでこの特異な反応に注目して、有機アルミニウム化合物をアクリレート類に添加する研究を展開し、各種アクリレート類について有機アルミニウムおよびマグネシウム化合物による選択的オリゴメリゼーションを確立した。

本論文は6章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の目的と意義および本論文の概要について述べた。

第2章では、メタクリル酸メチルのエチルアルミニウム化合物存在下での重合について検討し、モノマーに対する有機アルミニウム化合物の添加モル比

0.5以上では生成物の分子量が500以下になるオリゴメリゼーションの誘起を見い出した。添加モル比2.0において生成したオリゴマーから5種類の三量体を単離し、ビシクロラクトン環およびシクロヘキサノン環構造の三量体の生成を確認した。ビシクロラクトン環の形成は特異であり、シクロヘキサノン環に引き続きエチルアルミニウム化合物が作用して形成された。重合度が4以上の

オリゴマーにおいてもシクロヘキサノン環構造が共通の末端であり、定まった連鎖移動反応によってオリゴマーが生成することを明らかにした。

第3章では、メタクリル酸アリルのエチルアルミニウム化合物存在下の重合において、有機アルミニウム化合物の種類および添加モル比によって、異なったオリゴマーが生成するのを見い出した。メタクリル酸アリルは環化重合性の低いモノマーであるが、トリエチルアルミニウムやジエチルアルミニウムクロリドの添加では環化重合性が向上した。しかし、有機アルミニウム化合物の添加モル比の増加とともにオリゴメリゼーションが誘起され、添加モル比 2.0 では各エチルアルミニウム化合物に特有な単一オリゴマーとして、アリル基がクライゼン型転位した一量体および二量体、アリル基が溶媒に二重にフリーデル・クラフツ反応を繰返した生成物がそれぞれ単離された。さらにこのクライゼン型転位反応の一般性をトリエチルアルミニウムやグリニャール試薬と各種アリルエステル類との反応によって確認した。

第4章では、脂肪族カルボン酸エステル、メチレンコハク酸ジエステルおよび γ -ケトカルボン酸エステルなどエステル類とエチルアルミニウム化合物との反応が還元、環化など特有な反応を選択的に導くことを明らかにした。脂肪族カルボン酸エステルとトリアルキルアルミニウム化合物との反応では、アルミニウム化合物のアルキル基が挿入し、エステルは第2級アルコールへ還元された。メチレンコハク酸ジエステルとエチルアルミニウム化合物の反応では、二量体に相当するシクロペンタノンおよびビスシクロラクトン環をもつ化合物がエチルアルミニウム化合物の種類によって選択的に生成した。 γ -ケトカルボン酸エステルとトリエチルアルミニウム化合物との反応では2種類のブタノリドが生成した。

第5章では、 α -アルキル置換アクリル酸エステルがグリニャール試薬との反応によって長寿命の2 : 1 付加物の線状アニオンを生成し、さらに、このアニオンが種々の親電子試薬と反応する特異なオリゴメリゼーションを見い出した。2 : 1 付加物はプロトン供与体によって線状二量体、モノマーとの反応によって環状のシクロヘキサノン構造の三量体、アルデヒドでは δ -ラクトン誘導体、さらに二酸化炭素、臭素、塩化アセチル、エチレンオキシドと反応してそれぞれトリカルボン酸誘導体、 α -ブロモグルタル酸誘導体、 α -アセチルグルタル酸誘導体、 γ -ラクトン誘導体を生成した。さらに、2 : 1 付加および三量化がジアステレオ選択的反応であることを明らかにし、選択性の発現についての機構を提示した。

第6章は本論文の結論であり、論文を総括した。すなわち、重合性のあるメタクリル酸メチルが有機アルミニウム化合物の関与する連鎖移動によって高重合が抑制され、オリゴメリゼーションを起こすことを見い出し、このような有機アルミニウム化合物の関与を各種エステル類との反応、グリニャール試薬による置き換えへと展開した。有機アルミニウム化合物およびグリニャール試薬が開始剤、錯化剤、連鎖移動剤、アルキル化剤として多面的に作用し、反応相手のエステルの種類、添加モル比によって特異なオリゴマーの生成へと導くことを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 横 田 和 明
副 査 教 授 徳 田 昌 生
副 査 教 授 宮 浦 憲 夫
副 査 教 授 米 田 徳 彦

学位論文題名

Selective Oligomerization of α -Substituted Acrylates with Organoaluminum and Magnesium Compounds

(有機アルミニウムおよびマグネシウム化合物による
 α -置換アクリレート類の選択的オリゴメリゼーション)

有機アルミニウム化合物は、高分子化学の分野では重合触媒の一成分として重要であるほか、有機化学の分野でもアルキル化剤、還元剤など合成試薬として広く利用されている。一方、オリゴメリゼーションは、界面活性剤、粘着剤、潤滑剤などの原料合成に用いられるほか、重合反応の機構や立体化学の解明にも活用されている。

本論文では、メタクリル酸メチルの重合に対する有機アルミニウム化合物の添加効果から、特異な連鎖移動反応に基づくオリゴメリゼーションの誘起を見出し、これを各種アクリレート類に展開し、選択的オリゴメリゼーションを確立した研究の結果をまとめたものであり、その主要な成果は次の点に要約される。

1) メタクリル酸メチルのエチルアルミニウム化合物存在下での重合について検討し、モノマーに対する有機アルミニウム化合物の添加モル比 0.5 以上では生成物の分子量が 500 以下になるオリゴメリゼーションの誘起を見出した。添加モル比 2.0 において生成したオリゴマーから 5 種類の三量体を単離し、ビシクロラクトン環およびシクロヘキサノン環構造の三量体の生成を確認した。重合度が 4 以上のオリゴマーにおいてもシクロヘキサノン環構造が共通の末端であり、定まった連鎖移動によってオリゴマーが生成することを明らかにした。

2) メタクリル酸アリルのエチルアルミニウム化合物存在下の重合において、有機アルミニウム化合物の種類および添加モル比によって、異なったオリゴマーが生成することを見出した。トリエチルアルミニウムやジエチルアルミニウムクロリドの添加では環化重合性が向上した。しかし、有機アルミニウム化

化合物の添加モル比の増加とともにオリゴメリゼーションが誘起され、添加モル比 2.0では各エチルアルミニウム化合物に特有な単一オリゴマーとして、クライゼン型転位およびフリーデル・クラフツ反応による一量体、二量体を単離した。

3) 脂肪族カルボン酸エステル、メチレンコハク酸ジエステルおよび γ -ケートカルボン酸エステルなどエステル類とエチルアルミニウム化合物との反応が還元、環化など特有な反応を選択的に導くことを明らかにした。脂肪族カルボン酸エステルはトリアルキルアルミニウムによって第2級アルコールへ還元された。メチレンコハク酸ジエステルからは二量体に相当するシクロペンタノンおよびピシクロラクトン環をもつ化合物がエチルアルミニウム化合物の種類により選択的に生成した。 γ -ケートカルボン酸エステルとトリエチルアルミニウム化合物との反応では2種類のブタノリドが生成した。

4) α -アルキル置換アクリル酸エステルがグリニャール試薬との反応によって長寿命の2:1付加物の線状アニオンを生成し、さらに、このアニオンが種々の親電子試薬と反応する特異なオリゴメリゼーションを見出した。2:1付加物がプロトン供与体によって線状二量体、モノマーとの反応によって環状のシクロヘキサノン構造の三量体、アルデヒドでは δ -ラクトン誘導体、さらに二酸化炭素、臭素、塩化アセチル、エチレンオキシドと反応してそれぞれトリカルボン酸誘導体、 α -プロモグルタル酸誘導体、 α -アセチルグルタル酸誘導体、 γ -ラクトン誘導体を生成することを確認し、機構を提示した。

これを要するに、著者はアクリレート類の有機アルミニウム化合物およびマグネシウム化合物によるオリゴメリゼーションについて検討を行い、重合および合成反応上有益な新知見を得ており、高分子化学および有機化学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。