

Title	Heterotactic Living Polymerization of Methacrylates
Author(s)	Hirano, Tomohiro
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3155497">https://doi.org/10.11501/3155497</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	平野 朋 広
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 14745 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Heterotactic Living Polymerization of Methacrylates (メタクリル酸エステルのヘテロタクチックリビング重合に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 北山 辰樹  (副査) 教授 村橋 俊一 教授 谷 一英

#### 論文内容の要旨

本論文は、*t*-BuLi とかさ高いアルミニウムフェノキシドによるメタクリル酸エステルの新しい立体特異性リビング重合「ヘテロタクチック (*ht*-) リビング重合」の開発、ならびに重合機構の考察に基づく *ht*-特異性の更なる向上を試みた結果を述べたものである。

第1章では、*t*-BuLi と bis(2,6-di-*t*-butylphenoxy)methylaluminum [MeAl (ODBP)<sub>2</sub>] によるメタクリル酸エステルの重合における Al/Li 比や重合温度と立体特異性との関係を調べ、*ht*-ポリマーが生成するためには、Al/Li ≥ 2 で -60°C 以下の低温の条件が必要であることを明らかにした。

第2章では、アルミニウムフェノキシドの構造と立体特異性との関係を調べた。アルミニウムフェノキシドのルイス酸性を強めると、末端2連子がメゾ (*m*) のアニオンの立体選択性が低下し、ラセモ (*r*) のアニオンの立体選択性は向上した。逆に、ルイス酸性を弱めると、末端2連子が *m* のアニオンの立体選択性が向上し、*r* のアニオンの立体選択性は低下した。このことは、この重合の立体制御がアルミニウムフェノキシドによる成長末端への配位の微妙なバランスの上に成り立っていることを示唆している。

第3章では、<sup>13</sup>C NMR 法を用いて *ht*-ポリメタクリル酸エチルの立体構造解析を行った。開始末端基の吸収は *rm*-3連子によるものが最も強く、この重合が極く初期の段階からヘテロタクチックに進行することが示唆された。一方、停止末端の構造解析から、末端2連子が *r* のアニオンの方が *m* のアニオンよりも安定であることがわかった。また、主鎖の立体規則性連鎖の解析から、末端2連子が *r* のアニオンの方が *m* のアニオンよりも高い立体選択性を有することを明らかにした。これらの結果を基に、*ht*-重合系の機構を提唱した。

第4章では、第3章で提案した重合機構に基づき、重合能のないエステルの添加効果による立体特異性の向上を試みた。ピバル酸エステルのようなかさ高いエステルを加えると、末端2連子が *r* のアニオンは高い立体選択性を保ったまま、末端2連子が *m* のアニオンの立体選択性が向上し、得られるポリマーの立体規則性が向上することを見出した。

第5章では、モノマーのエステル基の構造と重合の立体特異性との関係を精査し、メタクリル酸アリの重合で、*mr*三連子含量が96%の *ht*-ポリマーの合成に成功した。また、このポリマーから誘導した *ht*-ポリメタクリル酸メチルを熱処理すると結晶化することがわかり、高い立体規則性を裏付ける結果を得た。

第6章では、*ht*-オリゴメタクリル酸アリの重合度分布を超臨海流体クロマトグラフィーを用いて調べ、奇数重

合度のオリゴマーが偶数重合度のオリゴマーよりも優先的に生成するという特異な現象を見出し、*ht*-重合の機構との関連について考察した。

Nattaによるイソタクチックポリプロピレンの発見以来、約半世紀におよぶ立体規則性ポリマーの歴史の中で、*mr*3連子含量が96%というこれまでにない高い規則性の*ht*-ポリマーの合成に初めて成功した。この重合の立体特異性は、さまざまな反応因子によって極めて鋭敏に変化し、重合の立体規制の機構の研究全般に対しても有用な知見が得られた。

## 論文審査の結果の要旨

リビング重合は、分子量およびその分布、末端基構造の制御などを可能にする高分子合成法で、高分子の精密構造制御という観点から重要な位置を占めている。一方、Nattaによるイソタクチック (*it*-) ポリプロピレンの発見を契機に立体特異性重合に関する研究が盛んに行われてきた。本論文は、*t*-BuLi とかさ高いアルミニウムフェノキシドによるメタクリル酸エステルのリビング重合を開発するとともに、重合における立体特異性を精査し、新しい立体規則性ポリマーであるヘテロタクチック (*ht*-) ポリマーの合成に成功した結果を述べたものである。

まず、*t*-BuLi とかさ高いアルミニウムフェノキシドによるメタクリル酸エステルの重合について、モノマーの構造、アルミニウムフェノキシドの構造、Al/Li 比や重合温度などの重合条件と立体特異性との関係を調べ、立体規則性の高い *ht*-ポリマーが生成するためには、bis(2,6-di-*t*-butylphenoxy)methylaluminum [MeAl(ODBP)<sub>2</sub>] を助剤とし、Al/Li ≥ 2 の条件下でエチルエステルのような1級エステルを低温で重合させることが必要であることを見出している。

次に、<sup>13</sup>C NMR 法による *ht*-ポリマーの末端の立体構造解析を行い、開始末端基の吸収から開始反応における立体選択性について、また、停止末端基から成長アニオンの構造についての知見を得る手法を確立し、この重合が極く初期の段階からヘテロタクチックに進行すること、末端2連子が *r* のアニオンの方が *m* のアニオンよりも安定であることを見出した。また、主鎖の立体規則性連鎖の解析から、末端2連子が *r* のアニオンの方が立体選択性が高いことを明らかにしている。

これらの結果を基に、*ht*-重合系の機構を提唱するとともに、モノマーのエステル基の構造と重合の立体特異性との関係を再検討し、アシルエステルをモノマーとして用いると、*mr*3連子量が96%のポリマーが得られることを見出している。また、このポリマーから誘導した *ht*-ポリメタクリル酸メチルが熱処理によって結晶化することを見出し、このポリマーの高い立体規則性を裏付ける結果を得ている。

*ht*-オリゴメタクリル酸アシルの重合度分布を超臨界流体クロマトグラフィーを用いて調べ、奇数重合度のオリゴマーが偶数重合度のオリゴマーよりも優先的に生成するという特異な現象を見出し、*ht*-重合の機構の特色を明らかにしている。

以上のように、本論文は、重合条件の精査とポリマーの精密構造解析に裏付けられた着実な研究手法で、3連子含量96%という高い規則性の新規立体規則性ポリマー「ヘテロタクチックポリマー」の初めての合成例であり、約半世紀におよぶ立体規則性ポリマーの歴史の中でも特筆すべき成果で、同時に立体特異性リビング重合の新しい分野を切り開いたものといえ、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。