

Title	Asymmetric Polymerization of Bulky Methacrylates and Stereomutation of Helical Polymers
Author(s)	中野, 環
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.11501/3055608
DOI	10.11501/3055608
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	なか 中	の 野	たまき 環
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	9 8 4 3	号
学位授与の日付	平成 3 年 6 月 19 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
学位論文名	Asymmetric Polymerization of Bulky Methacrylates and Stereomutation of Helical Polymers (かさ高いメタクリル酸エステルの不斉重合とらせん状ポリマー のコンホメーション変化)		
論文審査委員	(主査) 教授 畑田 耕一		
	(副査) 教授 村橋 俊一 教授 谷 一英 教授 蒲池 幹治		

論 文 内 容 の 要 旨

かさ高いメタクリル酸エステルのなかには、不斉な開始剤を用いて重合すると一方向巻きのらせん構造を有する光学活性ポリマーを与えるものがある。このらせん構造は、側鎖のエステル基どうしの立体反発によって保持されるものと考えられる。本研究は、光学活性ポリマーを与えるモノマーの一例である、メタクリル酸トリフェニルメチル (TrMA) の不斉重合の機構についての詳しい知見を得ること、および、ポリメタクリル酸エステルのらせん構造の安定性およびその変化とエステル基の立体構造ならびにポリマーの重合度との関係について明らかにすることを目的としたものである。本論文は前半部 (A の部) 3 章と後半部 (B の部) 4 章から成る。以下に概要を述べる。

前半部では、TrMA の不斉オリゴマー化反応とオリゴマーの分析結果について述べた。開始剤にフルオレニルリチウム (FILi) と不斉配位子との錯体を用いて、種々の [TrMA] / [FILi] 比でオリゴマー化反応を行い、オリゴマーの重合度分布を調べ、各重合度のオリゴマー中のジアステレオマーおよび光学異性体を HPLC で分離して、それらの立体構造および絶対配置を決定した。その結果、特定の絶対配置をもつ活性種のみが優先的に重合してらせん構造を有するポリマーを形成することがわかった。さらに、ポリマー主鎖の絶対配置を決定し、ポリマーのらせんの方向は主鎖の絶対配置よりも、重合に用いる不斉配位子のキラリティーの影響を強く受けることを見出した (第 1 章)。また、停止反応の立体化学に及ぼす停止剤の立体構造の効果は、TrMA との反応性の低いオリゴマーアニオンに対して強く現れること (第 2 章)、開始剤の有機リチウムの立体構造の違いは、重合の極く初期の成長の立体化学に影響すること (第 3 章) を明らかにした。

後半部では、種々のかさ高いメタクリル酸エステルの不斉重合と、ポリマーのコンホメーションの変化および安定性について述べた。4 種類のメタクリル酸 1, 1-ジフェニルアルキルの不斉重合の

結果から、ポリメタクリル酸エステルがらせん構造を形成し保持するのに必要なエステル基の大きさが明らかになった(第1章)。また、らせん構造を有する光学活性ポリ[メタクリル酸(S)-ジフェニル(1-メチルピロリジン-2-イル)メチル]が酸を含む溶液中で、酸の量に応じて可逆なヘリックス-ヘリックス転移を行なうことを見出した(第2章)。さらに、イソタクチックなポリマーを生成する開始剤系を用いて得られたメタクリル酸ジフェニル-2-ピリジルメチルのオリゴマーのうち、重合度が6~12程度のは温度によって可逆なヘリックス-コイル転移を示すこと(第3章)、イソタクチックなメタクリル酸メチルのオリゴマーの光学異性体を低温での合成直後に分割してその旋光性を調べた結果より、オリゴマーはらせん構造をとり得ないこと(第4章)を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、メタクリル酸トリフェニルメチルのようなかさ高いメタクリル酸エステルが、不斉な開始剤による低温のアニオン重合で一方向巻のらせん構造を有するポリマーになる重合反応の機構を解明するとともに、らせん構造の安定性とエステル基の構造ならびに重合度との関連を明らかにしたものである。

まず、メタクリル酸トリフェニルメチルの重合反応系で生成するオリゴマーをクロマトグラフィーの技術を用いて重合度によって分別したのち、それぞれをさらに立体異性体に分離し、その構造をNMRならびにX線回折法により詳細に調べた。その結果、特定の絶対配置を持つオリゴマー鎖アニオンのみが優先的に重合し、重合度7~9程度から安定ならせんが生成し、生長が加速されることが明らかになった。

次いで、種々のメタクリル酸1, 1-ジフェニルアルキルの不斉重合を行ない、重合系の旋光度ならびに生成ポリマーのらせん構造の安定性を調べ、ポリメタクリル酸エステルがらせん構造を形成し且つこれを保持するにはジフェニルシクロヘキシルメチル基よりも大きなエステル基が必要であることを明らかにした。また、らせん構造が安定に存在するのに必要な重合度は6~12以上であった。

さらに、光学活性のポリ[メタクリル酸(S)-ジフェニル(1-メチルピロリジン-2-イル)メチル]を合成し、これを酸を含む溶媒に溶解すると、酸の量に応じてポリマーらせんが可逆的な反転を起こすことを見出した。

これらの研究は、かさ高いメタクリル酸エステルかららせん構造を持つポリマーが生成する機構ならびに生成らせんの安定性についての重要な基礎的知見を得るとともに、その成果を、らせん構造の制御の可能なポリマーの合成へ展開したもので、高分子科学の発展に寄与するところ大である。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。