

Title	プロピレンオキシドの立体特異性重合
Author(s)	小國, 信樹
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30452
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

[23]

氏名・(本籍)	小 國 信 樹
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 2387 号
学位授与の日付	昭和46年9月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	プロピレンオキシドの立体特異性重合
論文審査委員	(主査) 教授 谷 久也
	(副査) 教授 野桜 俊一 教授 萩原 信衛 教授 田所 宏行

論 文 内 容 の 要 旨

プロピレンオキシドの立体特異性重合反応の機構を探る目的で研究を行った。まずこの目的のために必要な重合触媒を探索した結果、ジエチル亜鉛と3級ブチルアミンとの反応生成物から得られる、 $\text{EtZn}(t\text{-Bu})\text{ZnEt}$ の組成を有する結晶がプロピレンオキシドにたいして高立体特異性重合触媒となることが判明した。この有機亜鉛化合物とモノマーとの1:1錯体を結晶として単離することができた。またピリジンの様に強い配位能を有する化合物との錯体は重合能を持たなかった。これらの現象から、この錯体による重合反応が配位重合で進行することが明らかとなった。またモノマー中に含まれる不純物(例えば水、アルコールなど)をN-エチル亜鉛ジフェニルアミンと処理することによって除去し、高真空下(10^{-6}mmHg)で重合操作を行うことによって、触媒の活性は極度に低下した。一方この活性の低下した重合系に微量の水を添加すると、好収率で結晶性重合体が得られた。このことは水が共触媒として必要であることを示している。

次に従来このポリエーテルの分野ではほとんど知られていなかったポリマーのマイクロ構造を α -重水素置換ポリマーの核磁気共鳴スペクトルにより、ポリマー中の異常結合(頭-頭および尾-尾結合)と立体規則性(イソタクトおよびシンジオタクト)の定量化に成功した。この方法を用いてさきの立体特異性重合反応を研究した。特に重合進行過程(成長反応)におけるポリマーのマイクロ構造の変化を全重合速度と同時に追跡することによって、ポリマーのマイクロ構造の変化を速度論的に取扱うことができた。その結果この触媒による重合反応には少くとも2種類の活性種が存在し、その一つは非晶性重合体を与え、比較的重合初期に生成する。他の一つは結晶性重合体を与える活性種で、収率が約10%に到達したときに生成することが分った。またこの触媒系に加えられる水の量の影響は、触媒にたいしモル比0.3までの範囲では水の添加量の多い程、イソタクト結合の生成速度の著しい増加が認められた。逆にジエチル亜鉛の様に単独ではプロピレンオキシドの重合触媒とならないものが、この触媒

系に存在すると、禁止剤として作用し低分子量ポリマーが得られた。またこのポリマー中にはかなりの異常結合が含まれていた。

論文の審査結果の要旨

プロピレンオキシドの立体特異性重合に関しては過去十数年間に多数の研究が行はれてきたが、確実な実験結果は意外に少ない。小国君はこの点に着目し、純粋な重合触媒を使用するとともにポリマーのマイクロ構造の定量法を考案して、その重合機構についての立入った研究を行った。

ジエチル亜鉛と第3ブチルアミンから結晶性化合物 $\text{EtZnN}(\text{Bu}^t)\text{ZnEt}$ を合成し、これが高立体特異性重合触媒として働くことをみとめた。ついでこの化合物とモノマーを含めて数種の電子供与体との錯体を結晶として単離した。これらの錯体の重合触媒としての作用の検討から、この重合反応がモノマーの配位を経て進行することを確認した。ついで反応系を純粋にし、高真空下で重合を試みた結果、共触媒の存在が必須条件であることを確かめ、水が共触媒として働くことを認めた。

一方、ポリプロピレンオキシドのマイクロ構造を、その α -重水素化合物の高分解能NMRにより定量的に測定する方法を新しく考案した。これにより重合反応中のマイクロ構造の変化を重合速度と同時に追跡することがはじめて可能になった。この方法により共触媒としての水がある濃度範囲において、特に立体規則性ポリマーの生成に有効に働いていることを確認した。

以上、小国君の研究はプロピレンオキシドの立体特異性重合反応に関して明確な知見を提供したものであり、参考論文とあわせ考えて、理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認める。